

SÉRIE A N° 1283

N° D'ORDRE :

2152

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel GUILLOT

1^{re} THÈSE — SUR LES CONDITIONS DE PRÉCIPITATION DU POLONIUM,
ET SUR QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS COMPLEXES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

6 NOV 1930

Soutenues le ~~6~~ **Octobre 1930** devant la Commission d'examen

M ^{me} CURIE	Présidente.
MM. G. URBAIN	} Examinateurs.
A. DEBIERNE	

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1283

N° D'ORDRE :

2152

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel GUILLOT

1^{re} THÈSE — SUR LES CONDITIONS DE PRÉCIPITATION DU POLONIUM,
ET SUR QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS COMPLEXES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1930** devant la Commission d'examen

M ^{me} CURIE	Présidente.
MM. G. URBAIN	} Examinateurs.
A. DEBIERNE	

PARIS (V)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théories des trans-
formations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISSE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN . . . Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON . . . Astronomie.

E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseig^t P. C. N.).
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DEREIMS . . . Géologie
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.)
E. DARMOIS . . . Physique.
G. BRUHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.

L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND . . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERRE . . . Radioactivité.
M. FRÉCHET . . . Calcul des Probabilités et
Physique mathémat.
M^{me} RAMART-LUCAS . . Chimie organique.

Secrétaire A. PACAUD.



A MADAME PIERRE CURIE

Respectueux hommage.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. DELÉPINE

En témoignage de ma profonde gratitude.

SUR LES CONDITIONS DE PRÉCIPITATION DU POLONIUM ET SUR QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS COMPLEXES

INTRODUCTION

L'étude des propriétés chimiques des radioéléments présente des difficultés particulières. Elles tiennent d'abord au fait que les quantités de substance dont on dispose, sauf dans les cas de l'uranium, du thorium et du radium, sont toujours impondérables, au point que même la microchimie habituelle leur serait inapplicable.

Les renseignements d'ordre chimique qu'on a d'abord réunis sur les radioéléments étaient des règles empiriques de chimie analytique, indiquant dans quels groupes de métaux chacun d'eux venait se ranger, au cours des traitements classiques dichotomiques (action de l'ammoniaque, de la soude en excès, de l'acide sulfhydrique en milieu chlorhydrique, puis en milieu ammoniacal, solubilité du sulfure dans le sulfhydrate d'ammoniaque, etc.). Ces règles ont ici une importance primordiale, puisqu'elles ont permis de découvrir, et qu'elles permettent maintenant de préparer les radioéléments. De plus, chaque échantillon d'un élément radioactif, une fois isolé à l'état de pureté suffisante, du fait qu'il poursuit sans trêve sa désintégration, donne bientôt naissance à d'autres éléments, eux-mêmes désintégrables. Ce qui oblige, si l'on veut prolonger des recherches chimiques sur l'échantillon de corps pur qu'on avait préparé, à le purifier de nouveau, au moyen du traitement analytique initial.

On sait aujourd'hui qu'un grand nombre d'éléments radioactifs sont des isotopes de corps simples inactifs. Les propriétés chimiques de ces derniers leur sont donc attribuables, et cela facilite désormais leur étude. Mais il ne faut pas oublier que leur comportement analytique a été étudié directement, avant que ces isotopies ne fussent connues, puisqu'au contraire c'est la mise en évidence chez ces éléments, de propriétés chimiques identiques et de poids atomiques différents, qui a été le point de départ de la découverte de l'isotopie (2, p. 23). Rappelons enfin que, corrélativement, c'est la connaissance de ces réactions analytiques qui a permis de situer exactement chaque radioélément dans le système périodique.

Aux yeux des spécialistes, le terme de *chimie des radioéléments* s'applique, avant tout, à cet ensemble de règles précises qui permettent d'isoler et de puri-

fier chacun d'eux. Entendue dans ce sens, la « chimie du polonium » est depuis longtemps connue dans ses grandes lignes, d'une façon vraisemblablement définitive.

Le but de ce travail sera plus exactement celui qu'on donne le plus habituellement aux recherches de chimie minérale : préciser la physionomie générale des réactions chimiques d'un élément, en cherchant à déterminer les formules, et, si possible, les conditions de stabilité, de plusieurs de ses composés, et enfin, par voie de conséquence, les valences et coordinences de l'élément.

Or, sur les radioéléments, comme le polonium, dont on ne connaît pas d'isotope inactif, force nous est bien de procéder encore à des recherches directes, en employant des méthodes particulières. Il faut d'ailleurs remarquer que ces méthodes, pour délicates et laborieuses qu'elles soient, resteront sans doute, dans l'avenir, seules applicables au polonium, à moins qu'on ne lui découvre un isotope inactif. En effet, en supposant qu'on pût un jour rassembler plusieurs grammes de polonium, on serait dans l'impossibilité d'étudier ses propriétés chimiques par les méthodes macroscopiques ordinaires. Car son rayonnement α est si intense qu'une telle quantité de l'élément, par la puissance de destruction du violent bombardement auquel elle soumettrait tout ce qui l'entourerait (eau, oxygène, azote, verre, réactifs, etc.), provoquerait une dislocation massive de toutes les molécules voisines, si bien que l'importance des phénomènes résultant de cette action secondaire du rayonnement, masquerait pratiquement les caractéristiques chimiques du polonium. Tandis qu'aux très grandes dilutions où on l'utilise actuellement, les effets chimiques de son rayonnement sont assez faibles pour être négligeables, en sorte que nous le voyons se comporter avec une individualité d'élément chimique ordinaire, sans que rien d'exceptionnel ne le distingue à ce point de vue des corps simples inactifs.

Les moyens d'étude utilisables sont fournis d'une part par les méthodes électrochimiques, d'autre part par les phénomènes d'entraînement.

L'électrochimie permet de caractériser chacun des ions que peut former le radioélément (en particulier par son potentiel critique de dépôt). D'autre part, de la vitesse de diffusion et de la mobilité de l'ion, on peut déduire sa valence électrochimique ; mais la structure de l'ion reste indéterminée.

Les réactions d'entraînement, au contraire, peuvent, *mais seulement dans certains cas*, faire connaître les formules des molécules (et ions) où s'est engagé le radioélément. Les causes de ces phénomènes d'entraînement peuvent, en effet, être multiples : 1° Il peut y avoir *adsorption ionique* sélective des ions du radioélément à la surface du corps précipité. Quels que soient les mécanismes auxquels ce phénomène est attribuable, son existence ne fournit aucun renseignement immédiat sur la structure des molécules ou ions dont le radioélément fait partie ; 2° Il se peut encore que le radioélément soit engagé déjà, au moment où l'entraînement va se produire, dans une combinaison assez insoluble pour former un précipité colloïdal. La précipitation de l'entraîneur au sein de cet hydrosol provoque alors l'entraînement par interaction des deux suspensoïdes (*Adsorption colloïdale*). Dans ce cas, non plus, l'entraînement ne résulte pas d'une analogie de structure entre entraîneur et entraîné ; 3° Il peut enfin y avoir *entraînement par*

syncrystallisation. Alors seulement l'entraînement peut fournir un renseignement chimique précieux, puisqu'il rend probable un isomorphisme du composé entraîneur, de formule connue, et du composé entraîné, de formule inconnue. De cet isomorphisme nous pouvons conclure à l'identité des structures. Nous verrons toutefois, au cours de ce travail, quel danger menace cette conclusion. Il peut, parfois, se produire un entraînement de valence, par substitution sans doute de quelques atomes de l'élément entraîné à des atomes du métal entraîneur, à l'intérieur du réseau cristallin du composé précipité. La possibilité d'existence réelle *indépendante*, d'un composé du radioélément isomorphe du composé entraîneur, n'est donc pas établie avec certitude par une simple syncrystallisation. Il faut pouvoir y joindre plusieurs autres faits, en accord avec l'existence de la molécule hypothétique. C'est seulement de l'ensemble de ces faits concordants qu'on peut enfin tirer une conclusion.

Dans ces conditions, pour déduire les propriétés chimiques d'un élément comme le polonium de l'étude des réactions d'entraînement auxquelles il donne lieu, il faut d'abord pouvoir distinguer, entre ces entraînements, ceux qui correspondent à des syncrystallisations. Distinction dont la difficulté explique la confusion parfois inextricable de certains aspects de la chimie des radioéléments. Après que cette distinction a pu être faite, il faut encore, dans chaque cas de syncrystallisation, chercher d'autres faits qui viendront la confirmer, ou, au contraire, la rendre suspecte. L'idéal est de disposer d'une série de sels de métaux différents, tous isomorphes du sel entraîneur, et susceptibles d'être substitués à lui, dans les mêmes conditions expérimentales. On peut alors tenter d'entraîner le radioélément successivement par chacun d'eux. Si la syncrystallisation se produit dans tous les cas, c'est que le radioélément fait partie d'un composé de même structure que celle des sels isomorphes entraîneurs.

Or, il est très rare que les sels simples de la chimie minérale constituent ainsi de grandes familles isomorphes, surtout chez les métaux lourds. Il en est tout autrement des sels complexes, qui se rangent souvent en longues suites de sels, de même formule-type, où le métal central change seul, et dont les propriétés physiques et chimiques générales sont assez constantes dans toute la série pour que leurs domaines de stabilité aient une région commune. L'emploi de tels complexes comme entraîneurs offre des avantages évidents. Si on établit l'existence d'un complexe du radioélément isomorphe, la valence et la coordinence de l'élément dans cette molécule en sont l'immédiate conséquence.

Le présent travail avait d'abord été entrepris sur la proposition que m'avait faite M^{me} CURIE, en raison de mes recherches antérieures ⁽¹⁾, d'essayer de voir si le polonium pouvait servir de centre à des complexes minéraux. Pour les raisons qui viennent d'être exposées, j'ai dû, afin de mener à bien cette recherche, examiner d'abord les conditions dans lesquelles se produisaient les entraînements cristallins. Et cela m'a conduit à distinguer préalablement, dans les réactions d'entraînement du polonium, celles qui correspondaient à des syncrystallisations, de celles, au contraire, qui étaient dues à d'autres causes.

⁽¹⁾ C. R., **182** (1926), p. 1090. — Bull. Soc. Chim., 4^e S., **39** (1926), p. 852.

Dans ce but, j'ai fait l'étude de divers cas d'adsorption colloïdale, causés par la précipitation, en même temps que l'entraîneur, mais indépendamment de lui, de dérivés insolubles du polonium. Les résultats obtenus seront exposés dans la première partie de ce travail.

Dans la seconde partie, l'étude de plusieurs cas de syncristallisation de composés du polonium avec des complexes minéraux m'amènera à déterminer deux des degrés de valence que peut prendre le polonium.

Je prie M^{me} CURIE de vouloir bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude, pour la bienveillance avec laquelle elle a suivi la marche de ce travail, et pour les conseils précieux qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens, d'autre part, à remercier tout particulièrement M^{lle} C. CHAMIÉ d'avoir bien voulu mettre au point avec moi l'étude par centrifugation des radiocolloïdes. Sa collaboration active m'a grandement facilité l'exécution de la première partie de mon travail.

Je remercie enfin M. F. JOLIOT, dont les avis m'ont été fort utiles, en raison de sa grande expérience de l'électrochimie du polonium.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE, PAR CENTRIFUGATION, DES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION DE DIVERS COMPOSÉS DU POLONIUM, SANS ADDITION D'ENTRAINEUR

RAPPEL PRÉLIMINAIRE DES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET RÉACTIONS ANALYTIQUES ATTRIBUÉES AU POLONIUM

Le polonium a été découvert par P. CURIE et M^{me} CURIE (*Comptes rendus*, 1898), dans les portions riches en bismuth provenant d'un traitement analytique de la pechblende. Ce travail et les recherches ultérieures de M^{me} CURIE mettaient en lumière les propriétés analytiques suivantes du nouvel élément :

1) *Sulfure insoluble en solution chlorhydrique peu acide.* — Précipitation complète par H²S en excès (en même temps que Bi, Pb, Cu, Te, etc.).

En présence de bismuth, une quantité insuffisante d'H²S précipite la plus grande partie du polonium (sulfure de polonium probablement moins soluble que celui du bismuth).

2) *Sulfure insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipitation totale par ce réactif, en solution ammoniacale (avec Bi, Pb, partiellement Cu ; séparation d'avec Te).

3) Sulfure de polonium plus volatil que celui de bismuth.

4) *Précipitation par l'ammoniaque*, très généralement complète (avec Bi, Pb ; séparation d'avec Cu).

5) *Précipitation* (sous forme de nitrate basique) *par action de l'eau sur la solution nitrique* (avec Bi). En présence de bismuth, le nitrate basique précipité en premier lieu est plus riche en polonium que le sel dissous (nitrate basique de polonium probablement moins soluble que celui de bismuth).

Ces réactions rapprochaient le polonium du bismuth. Les réactions 1), 3), 5) permettaient de réaliser un enrichissement par fractionnements successifs. Mais l'élément lui-même ne pût être isolé à l'état de pureté.

MARCKWALD (*Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1902-1903) utilisa de nouvelles méthodes d'enrichissement, basées sur les réactions analytiques suivantes du polonium :

6) *Précipitation totale par le chlorure stanneux en solution chlorhydrique (avec Te, Au, etc.).*

7) *Dépôt électrochimique du polonium sur les lames métalliques : cuivre, argent ou bismuth, plongées dans la solution chlorhydrique. L'extraction est totale si on utilise successivement plusieurs lames.*

Ces deux dernières réactions rapprochant le radioélément du tellure, avaient d'abord fait penser à l'auteur qu'elles étaient attribuables à un élément nouveau différent du polonium, qu'il nomma radiotellure. Par la suite l'identité des deux corps simples fut établie. De plus Marckwald lui-même montra que le polonium était simplement homologue du tellure, mais qu'il s'en distinguait nettement dans la réaction suivante :

8) *Une solution chlorhydrique très acide de tellure contenant du polonium donne, par addition de chlorhydrate d'hydrazine, un précipité de tellure inactif, le polonium restant en solution.*

Enfin, plus récemment, ESCHER-DESRIVIÈRES (13, 1926), étudiant de nombreuses réactions d'entraînement total ou partiel du polonium par différentes substances minérales, en a déduit de nouvelles réactions du radioélément :

9) *Solubilité de l'hydroxyde dans la soude concentrée (Séparation d'avec Bi). — Réaction signalée antérieurement comme probable par M^{me} CURIE et A. DEBIERNE (Comptes-rendus, 1910).*

10) En présence de tellure ou d'or, une quantité *insuffisante* d'H²S donne un précipité partiel peu actif, tandis que l'eau-mère s'enrichit en polonium. Cette réaction est la contre-partie de celle (2) où, en présence de bismuth ou de cuivre, c'est l'inverse qui a lieu (Séparation d'avec Te).

Après les travaux de Marckwald, la préparation de solutions de très petites quantités de polonium pur était devenue réalisable, par combinaison des méthodes d'enrichissement par précipitations fractionnées, basées sur les réactions précédentes, avec la méthode d'extraction par dépôt sur lames métalliques.

L'étude électrochimique de ces solutions permit alors de compléter les données précédentes sur la chimie du polonium. HEVESY et PANETH (3) caractérisèrent le potentiel électrochimique de dépôt de l'ion formé par le polonium en milieu nitrique. HEVESY (7), par mesure de sa vitesse de diffusion, attribua à l'ion polonium, en milieu chlorhydrique dilué, la valence II. D'autre part différents auteurs (20 à 25), en étudiant les anomalies présentées, dans leur comportement électrochimique, par les solutions faiblement acides ou neutres de polonium, furent amenés à penser que dans ces conditions le radioélément devait être sous forme colloïdale. Ce point de vue fut confirmé par l'étude des conditions de dialyse et par la méthode photographique de M^{lle} CHAMIE (26). Ces résultats s'expliqueraient par une hydrolyse des sels de polonium, hypothèse en accord avec les réactions 1) et 2) signalées plus haut.

Enfin tout dernièrement F. JOLIOT (6) a pu, par mesure des potentiels critiques de dépôt, déterminer quelques-unes des conditions d'oxydation et de réduction des composés du polonium, et proposer un ensemble de formules pour les différents ions formés dans ces conditions diverses.

CHAPITRE PREMIER

PARTIE EXPÉRIMENTALE (1)

Nous avons vu plus haut l'intérêt qu'il y aurait à savoir, lorsque le polonium est entraîné par précipitation d'un dérivé métallique étranger insoluble, si le radioélément s'est engagé dans une combinaison isomorphe de celle de l'entraîneur, pour syncristalliser avec lui, ou s'il y a eu seulement adsorption sélective des ions radioactifs à la surface des microcristaux de l'entraîneur, ou enfin s'il n'y a eu que précipitation *simultanée* de deux sels insolubles, celui du métal entraîneur et celui du polonium, la seule propriété commune nécessaire à l'entraînement étant cette double insolubilité. Si les choses se passent ainsi dans ce dernier cas, il doit être possible de provoquer, *sans addition d'entraîneur*, la précipitation, sous forme de fine suspension, du composé insoluble de polonium, et de déceler dans le liquide la présence des grains.

Cela expliquerait les faits observés dans l'étude électrochimique des « radio-colloïdes » par différents auteurs (20, 21, 22, 23, 24, 25), et d'une manière plus directe par M^{lle} C. CHAMIÉ, au cours de son étude des « groupements d'atomes » (26), en particulier dans le cas des solutions aqueuses de polonium, neutres ou ammoniacales : les grains colloïdaux tombent au fond de la solution sur une plaque photographique et émettent dans toutes les directions des rayons α , dont les parcours dans la couche de gélatine sensible produisent des impressions rectilignes de longueur déterminée. Au développement, après un temps de pose convenable, on aperçoit, à l'emplacement de chaque grain, une étoile à branches toutes égales. Cette méthode a ensuite permis à O. HAHN et O. WERNER (29) d'étudier l'hydrolyse du thorium C et de préciser le domaine d'acidité où elle se produit (2). C'est pour savoir dans quels cas ces groupements d'atomes étaient, ou n'étaient pas, constitués ainsi par de simples précipités chimiques, que nous avons entre-

(1) Les quantités de polonium utilisées dans ces expériences étant toujours impondérables, on mesure le courant d'ionisation produit par leur rayonnement, et on évalue chaque quantité de polonium en grammes-secondes (quartz piezo électrique), en divisions par seconde (à l'électroscope) ou en U. E. S. (1 U. E. S. = $1,6 \cdot 10^{-10}$ grammes de polonium).

(2) Tout récemment, M^{lles} M. BLAU et E. RONA ont étudié par la même méthode des réactions de précipitation du polonium. Voir plus loin, p. 28.

pris M^{lle} C. CHAMIÉ et moi, des expériences de centrifugation. Ces expériences nous ont amenés à conclure (28) qu'on pouvait par ce moyen étudier la précipitation de traces de radioéléments, sans addition d'entraîneur matériel. Nous avons examiné quantitativement le cas particulier de la précipitation de polonium en solutions chlorhydriques d'acidités diverses, et constaté qu'elle est partielle en milieu faiblement acide, et presque totale en milieu neutre.

Dans les pages qui vont suivre, j'exposerai les résultats que j'ai obtenus en appliquant la même méthode de centrifugation à l'étude générale des réactions de précipitation du polonium. Je pourrai ainsi définir plusieurs des conditions dans lesquelles ce radioélément forme des composés colloïdaux insolubles, et celles où au contraire il donne des composés solubles.

Dans l'étude expérimentale des colloïdes, la centrifugation peut rarement être employée en pratique, malgré les grands avantages qu'elle offre en théorie sur les méthodes de dialyse et d'ultra-filtration, plus délicates, et qui mettent en jeu des phénomènes accessoires (adsorption par les filtres ou les membranes). Mais la centrifugation ne permettrait de séparer les micelles du liquide intermicellaire que si elle pouvait être totale. Car seuls les grains assez gros peuvent être centrifugés, des grains de même densité tombant avec des vitesses proportionnelles au carré de leur diamètre. Il en résulte que les grains les plus fins restent toujours en suspension. D'autre part, l'étude du dépôt des micelles sur le fond du récipient, au cours de la centrifugation, donnerait des indications précieuses sur les dimensions relatives des granules, mais elle ne pourrait être faite qu'au moyen de microdosages d'une précision impossible à atteindre dans la plupart des cas.

Dans celui des radiocolloïdes, au contraire, la première difficulté est atténuée par la grande masse spécifique des grains, due à la masse atomique élevée du radioélément. Quant à la seconde, elle tombe d'elle-même devant la sensibilité extrême des méthodes de dosage de faibles quantités de radioéléments, par mesure du courant d'ionisation que produit leur rayonnement. On pouvait donc attendre de bons résultats de cette méthode. En fait elle a été appliquée sans difficulté à l'étude du domaine d'hydrolyse du chlorure de polonium en solutions chlorhydriques d'acidité variable, à la redissolution de l'hydroxyde dans la soude, à la précipitation par l'acide sulfhydrique, du sulfure de polonium en milieu chlorhydrique normal, à la précipitation de la polono-carbodithio-diéthylamine, et à la réduction du chlorure de polonium par le chlorure stanneux en liqueur HCl N, avec précipitation de polonium métallique.

Hydrolyse du chlorure de polonium dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de titre décroissant

Préparation des solutions de polonium. — Le polonium utilisé est préparé, suivant la technique habituelle (12, p. 5), à partir du dépôt actif à évolution lente contenu dans de vieilles ampoules à radon. Après dissolution dans l'acide azotique de la lame d'argent poloniée, puis précipitation par l'acide chlorhydrique suffi-

samment concentré (12, p. 17), on filtre pour séparer le chlorure d'argent, on évapore à sec le filtrat pour chasser l'acide azotique, on reprend le très faible résidu par l'acide chlorhydrique décimal, ou filtre, et on ajoute de l'acide pour stabiliser en se mettant en milieu HCl N.

Les solutions à centrifuger sont ensuite préparées à partir de cette solution concentrée de polonium dans HCl N : Une goutte (ou une fraction de goutte) est diluée dans 4 cm³ environ d'acide chlorhydrique de titre connu. Pour les solutions faiblement acides, on dilue la solution mère (Ex. : $\text{HCl} \frac{\text{N}}{100}$: on compte, avec la même pipette, 1 goutte de solution active pour 99 gouttes d'eau), enfin au-dessous de $\text{HCl} \frac{\text{N}}{100}$ on évalue le P_H de la solution par une méthode colorimétrique, après une neutralisation partielle ou totale.

Centrifugation. — On emploie une centrifugeuse modèle Boulitte, à tubes, tournant à 6.000 tours par minute. Avec les tubes employés, le centre de gravité de la masse liquide se trouve à 12 centimètres de l'axe de l'appareil. Dans ces conditions l'accélération centrifuge moyenne est égale à $4,7 \cdot 10^6$ CCS ce qui équivaut à 5.000 fois la pesanteur. La solution à centrifuger est placée dans un tube taré qu'on équilibre avec un autre tube contenant de l'eau et qu'on pèse. On note le temps qui s'écoule entre la préparation de la solution et le début de la centrifugation. On centrifuge ensuite pendant un temps déterminé. Le ralentissement de la centrifugeuse exige 5 minutes environ, qu'on ne compte pas dans le temps de centrifugation. On ne tient pas compte non plus de l'intervalle de temps entre deux centrifugations successives, mais on veille à ce que ces intervalles aient une valeur invariable dans les opérations successives.

Quand une centrifugation est terminée on verse avec précaution le liquide dans un autre tube taré, et on pèse aussitôt le tube qu'on vient de vider, pour connaître la masse du liquide resté adhérent aux parois. Puis on recommence. A la dernière centrifugation, on verse le liquide dans un verre de montre et on évapore à sec au bain-marie.

Mesure des activités. — Dans chaque tube on verse goutte à goutte, le long des parois, 2 cm³ environ d'acide azotique concentré. On plonge dans l'eau bouillante, pendant quelques minutes. On verse dans un verre de montre (1) chauffé au bain-marie. Le tube est lavé deux fois avec 2 cm³ d'HCl N ; on chauffe chaque fois quelques minutes dans l'eau bouillante et les liquides chlorhydriques sont ajoutés à la solution azotique. De cette manière on dissout sensiblement tout le polonium fixé aux parois. Après évaporation, il ne reste dans le verre de montre qu'un résidu à peine visible qui ne gêne pas les mesures. Quant à l'eau-mère finale qui a été évaporée à sec, elle peut donner, dans le cas des solutions neutralisées par l'ammoniaque, un résidu sec de chlorure d'ammonium d'épaisseur assez grande pour absorber notablement le rayonnement α . Dans ce cas on redissout dans l'eau

(1) Si l'activité est trop forte, on répartit dans plusieurs verres de montre.

(après mesure approximative de l'activité), on acidifie par HCl et on effectue le dépôt du polonium sur une lame d'argent qu'on fait tourner lentement dans la solution pendant 24 heures. On mesure l'activité des deux faces de la lame, on les additionne et on compare au résultat brut, fourni par le résidu déposé dans le verre de montre. (Au sujet de cette méthode de mesure de l'activité de la lame d'argent, voir ESCHER, **13**, p. 11 ; et ci-dessous, p. 48). L'appareil de mesures utilisé était un appareil à chambre d'ionisation, électromètre à cadran et quartz piézo-électrique du modèle habituellement en usage au laboratoire de M^{me} CURIE (**12**, p. 5).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

a) Solution en milieu HCl N.

1) Masse, 4 grammes ; activité totale, 551, 9 gr./sec. = 5, 11 U. E. S.

Centrifugation 1 h. 20 m.	{	activité totale des parois du tube	12,44	{	activité de la goutte	8,67 gr./sec.
		masse de la goutte adhérente aux parois	0,0628		activité du dépôt seul	3,77 gr./sec. = 0,68 %

II) Masse, 1 gr. 2825 ; activité totale, 539, 6 gr./sec. = 5, 00 U. E. S.

Centrifugation 1 h. 20 m.	{	activité totale des parois	48,05 gr./sec.	{	activité de la goutte	44,30 gr./sec.
		masse de la goutte	0 gr. 105		activité de dépôt	3,75 gr./sec. = 0,69 %

III) Masse, 4 gr. 502 ; activité totale, 68,8 U. E. S.

Centrifugation 30 minutes	{	activité des parois	2,68 U. E. S.	{	activité de la goutte	2,40 U. E. S.
		goutte	0 gr. 1570		activité du dépôt	0,28 = 0,40 %

Causes d'erreur. — La correction de la goutte adhérente aux parois n'est légitime que si la répartition du polonium dans le liquide est homogène. Pour le voir on peut prélever avec une pipette effilée, après une centrifugation de 30 minutes, quelques gouttes du liquide situé à 1 millimètre au-dessus du fond du tube, puis, avec la même pipette, lavée et séchée, quelques gouttes du liquide située à 1 millimètre au-dessous du ménisque supérieur. On trouve alors dans deux expériences successives :

I	{	surface, par milligramme de liquide	1,75 gr./sec.
		fond, " " "	1,86 gr./sec.
II	{	surface, " " "	3,14 gr./sec.
		fond, " " "	3,13 gr./sec.

Mais d'autre part, quelle que soit la rapidité avec laquelle on effectue la pesée du tube qu'on vient de vider, on ne peut éviter un commencement d'évaporation du liquide adhérent aux parois. Il en résulte une légère diminution de la masse de la goutte, qui conduit à attribuer à cette dernière une activité inférieure à son activité réelle. Ce qui entache d'une erreur par excès l'activité attribuée au dépôt. Il en résulte que les chiffres obtenus sont un peu trop élevés. On peut donc seulement conclure que le dépôt est $\leq 0,7$ % de l'activité totale, pour 1 h. 20 de centrifugation et pour 5 U. E. S. D'autre part, si on procède à des centrifugations succes-

sives sur la même solution, on trouve toujours un léger dépôt, de l'ordre de $\frac{1e}{200}$ de l'activité totale.

b) *Solutions en milieu HCl $\frac{N}{10}$.*

Masse, 4 gr, 239 ; activité totale, 88, 8 gr./sec = 0, 822 U. E. S.

Centrifugation 30 minutes	{	activité des parois	2,17 gr./sec.	{	activité de la goutte	0,99 gr./sec.
		masse de la goutte	0 gr. 0475		dépôt	1,18 gr./sec. = 1,33 %

Centrifugation 30 minutes	{	activité des parois	1,90 gr./sec.	{	activité de la goutte	0,99 gr./sec.
		masse de la goutte	0 gr. 0478		dépôt	0,90 gr./sec. = 1,01 %

Une partie seulement de la solution précédente avait été centrifugée immédiatement. Le reste avait été abandonné dans le tube pendant 3 jours, puis centrifugé, dans le même tube. Le dépôt fourni dans ces conditions était sensiblement équivalent aux précédents, ce qui montre que la fixation du polonium sur les parois est encore très faible dans l'acide décinormal. On peut conclure qu'ici un dépôt nettement supérieur à celui des solutions normales apparaît. Il est toutefois très faible (3 % pour 0, 9 U. E. S. en 1 h. 20).

Solutions dans HCl $\frac{N}{100}$.

1) Masse, 3 gr. 877 ; activité totale, **3, 26 U. E. S.**

30 m.	{	activité des parois	42,7 gr./sec.	{	activité de la goutte	3,75 gr./sec.
		goutte	0 gr. 047		dépôt	38,95 gr./sec. = 0,361 U. E. S.

30 m.	{	activité des parois	26,9 gr./sec.	{	activité de la goutte	4,73 gr./sec.
		goutte	0 gr. 034		dépôt	22,17 gr./sec. = 0,206 U. E. S.

30 m.	{	activité des parois	22,85 gr./sec.	{	activité de la goutte	2,60 gr./sec.
		goutte	0 gr. 038		dépôt	20,25 gr./sec. = 0,188 U. E. S.

Activité du liquide restant..... 260 gr./sec. = 2,42 U. E. S.

II) Masse, 6 gr. 540 ; activité totale, **54, 58 U. E. S.**

La solution est abandonnée 3 jours, puis décantée et l'activité du dépôt fixé aux parois est mesurée.

{	activité des parois	5,31 U. E. S.	{	activité de la goutte	0,13 U. E. S.
{	masse de la goutte	0 gr. 030	{	activité du dépôt	5,08 U. E. S.

On centrifuge trois fois 30 minutes le liquide décanté.

30 m.	{	activité des parois	9,23 U. E. S.	{	activité de la goutte	0,27 U. E. S.
		masse de la goutte	0 gr. 0438		activité du dépôt	8,96 U. E. S.

30 m.	{	activité des parois	4,56 U. E. S.	{	activité de la goutte	0,27 U. E. S.
		masse de la goutte	0 gr. 0485		activité du dépôt	4,29 U. E. S.

30 m.	{	activité des parois	2,18 U. E. S.	{	activité de la goutte	0,08 U. E. S.
		masse de la goutte	0 gr. 016		activité du dépôt	2,10 U. E. S.

Conclusion. — La précipitation par hydrolyse devient très importante ici. Elle est d'autant plus forte que la concentration en polonium est plus grande. D'autre part, au cours de la centrifugation, le dépôt va en décroissant rapidement, ce qui montre qu'il s'agit d'une suspension de grains de dimensions inégales.

Pour construire les courbes de dépôt correspondantes, il est nécessaire de rapporter les chiffres à un même volume de solution, par exemple celui de l'expérience I, ce qui nous donne le tableau suivant :

I		II (ramené au volume de I)	
Dépôts successifs	Activité du liquide restant (en U. E. S.)	Dépôts successifs	Activité du liquide restant (en U. E. S.)
	3,169		28,89
0,361	2,808	5,31	23,58
0,206	2,603	2,54	21,04
0,188	2,415	1,24	19,80

On peut tracer sur le même graphique les deux courbes de dépôt (fig. 1). On a ainsi une idée de l'allure générale de la famille des courbes qui correspondraient aux différentes concentrations en polonium. Ces courbes semblent avoir une asymptote commune, rectiligne, parallèle à l'axe des temps, et dont l'ordonnée indiquerait la solubilité, dans l'acide chlorhydrique centinormal, du produit d'hydrolyse. Cette grandeur n'a pu être déterminée, même approximativement.

Tandis qu'au milieu décinormal, la quantité de polonium qui se fixait, en trois jours, sans centrifugation, sur les parois de verre du tube était négligeable, elle équivaut ici, pour 30 U. E. S. en 4 cm³, à celle qu'on centrifugerait en 15 minutes environ.

Solutions en milieu neutre. — La neutralisation a toujours été faite par addition d'ammoniaque jusqu'à ce que le P_H soit compris entre 6 et 7 (une partie de la solution était additionnée d'un volume déterminé de solution titrée de rouge de méthyle et de bleu de bromothymol, et on comparait la teinte obtenue à celle que donnaient, dans les mêmes conditions, des solutions tampons de $PO^4 KH^2$ et de $PO^4 Na^2H$, de P_H connu).

	P_H	Activité totale (U. E. S.)	Masse du liquide (gr.)	Durée de centrifuga- tion (minutes)	Activité du dépôt après correction	Activité du liquide résiduel	Observations
I.....	7	69,26	3,228 2,996 2,435 1,868	60 90 120	23,26 42,64 2,23	1,13	entre la 1 ^{re} et la 2 ^e centrifugation, il y a eu une interrup- tion de 21 h.
II.....	6	25,0	(4 cm ³)	10 30 40 40	6,28 14,63 1,50 1,04	1,57	dans cette expérience exécutée la première de toutes, on n'a pas pesé le liquide.
III.....	6	19,7	3,599	30 30 30	0,96 0,27 0,17	0,57	
IV.....	7	0,063	3,513	120	0,029	0,304	

Polonium
restant dans
le liquide
(en UES)

Centrifugation de solutions de Chlorure de Polonium Hydrolyse avec précipitation

Neutralité
 $6 < P_H < 7$

HCl $\frac{N}{100}$

Temps de
Centrifugation

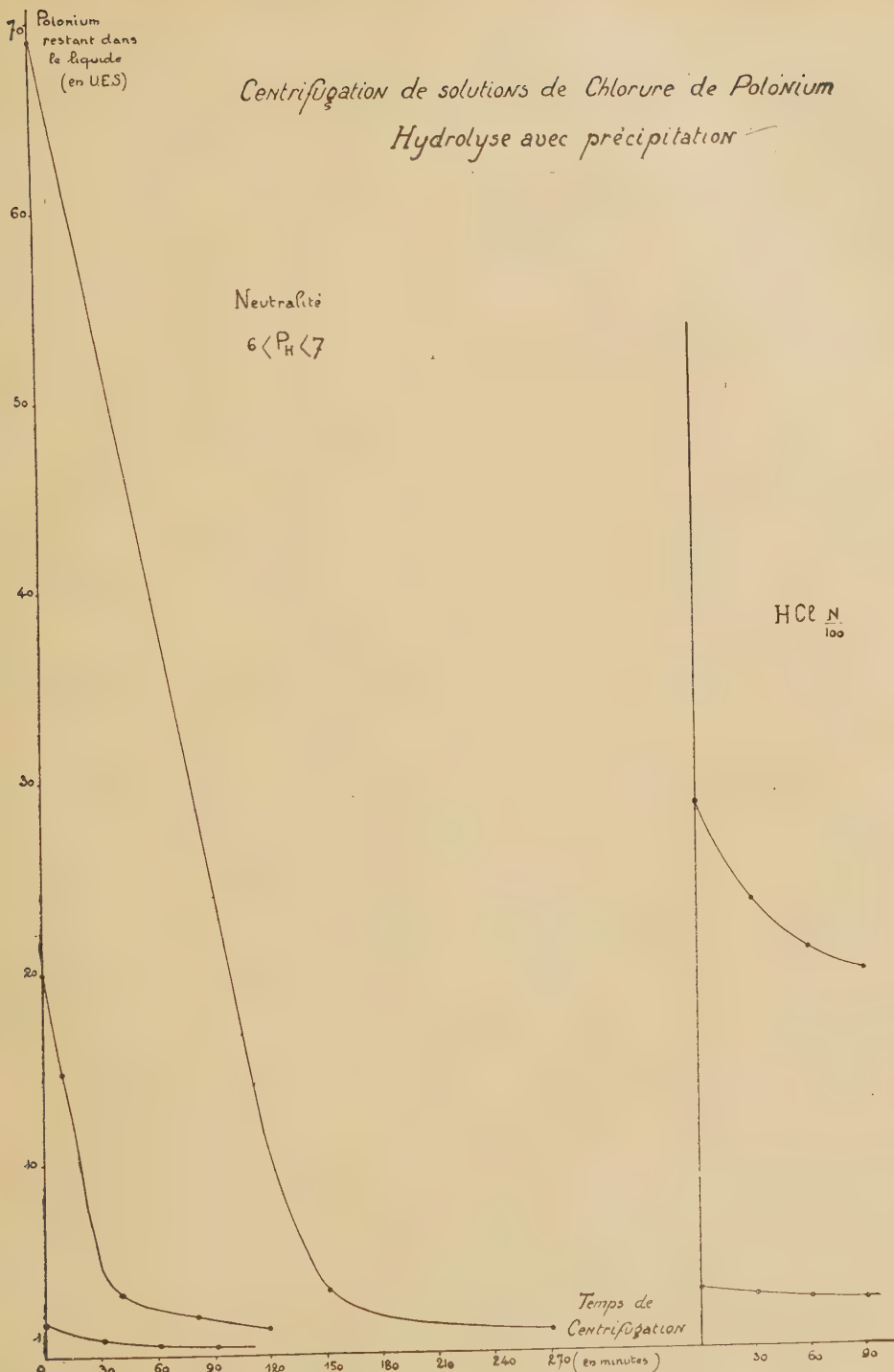


Fig. 2

Fig. 1.

Dans la dernière expérience (IV) l'activité totale initiale était de 0,132 U. E. S. On a abandonné la solution 20 heures avant centrifugation. Activité fixée aux parois 0,069 U. E. S.

Ce dépôt sur les parois, est donc égal, malgré la faible activité de la solution, à plus de la moitié de l'activité totale.

Il est remarquable qu'avec des solutions d'activité variant entre 2 et 70 U. E. S., on obtienne après quelques heures de centrifugation un liquide résiduel dont l'activité est toujours du même ordre de grandeur (0,5 à 1 U. E. S.).

Cela semble indiquer que les courbes de dépôt ont une asymptote commune. Pour tracer ces courbes, rapportons tous les chiffres à la masse de liquide de l'expérience I :

I			II			III			IV		
Durée (min.)	Dépôts (U.E.S.)	Activité du liquide restant	Durée	Dépôts	Liquide restant	Durée	Dépôts	Liquide restant	Durée	Dépôts	Liquide restant
60	23,26	69,26									
90	42,64	46,00			20,0			1,77			0,058
120	2,23	3,36	10	5,1	14,9	30	0,86	0,91	120	0,027	0,031
		1,13	30	11,6	3,3	30	0,24	0,67			
			40	1,2	2,1	30	0,15	0,52			
			30	0,8	1,3						

Les courbes correspondantes sont celles de la figure 2. Elles sont très régulières et montrent que la précipitation s'effectue très normalement.

Variation du dépôt centrifugeable avec la concentration en acide. — Nous pouvons maintenant comparer les dépôts obtenus en centrifugeant pendant un temps donné des solutions d'acidité différentes contenant la même quantité de polonium. Toutes les conditions étant les mêmes, on obtient, pour 3,26 U. E. S. en 4 cm³, les pourcentages de dépôt suivant après 1 h. 30 de centrifugation (fig. 3).

HCl N	1 %
HCl $\frac{N}{10}$	5 %
HCl $\frac{N}{100}$	26,9 %
Neutre	73 %

Conclusions. — 1° Ces solutions chlorhydriques de polonium sont pratiquement stables en milieu acide normal, et ne donnent alors lieu à aucun dépôt important sur les parois des vases, avec ou sans centrifugation.

2° Une précipitation du polonium, qui s'explique par une hydrolyse de son chlorure, commence dès que le titre en acide s'abaisse à $\frac{N}{10}$. Elle s'accroît en

milieu $\frac{N}{100}$. Elle devient à peu près totale, en milieu neutre, pour des activités suffisantes (98, 4 % centrifugés en 4 h. 30, avec 69 U. E. S.).

3° Il y a un certain parallélisme entre la fixation du polonium sur les parois et la formation d'un précipité centrifugeable.

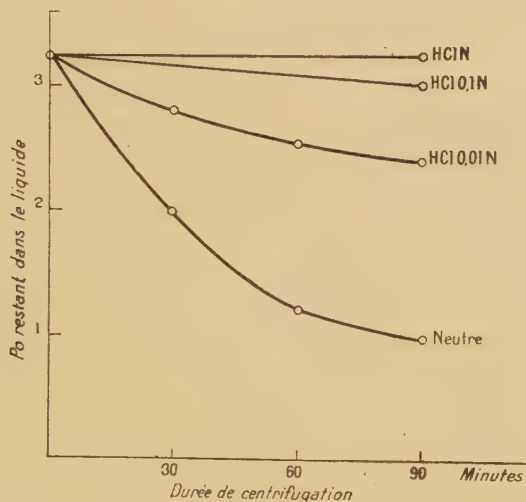


Fig. 3.

4° En milieu neutre ou centi normal l'allure des courbes de centrifugation est régulière et semble correspondre à un simple phénomène de précipitation chimique. Il est toutefois impossible de dire s'il y a succession de plusieurs phénomènes d'hydrolyse successifs, avec précipitation d'un sel basique, puis d'un hydroxyde, ou simplement de l'un des deux. Il est à plus forte raison impossible de déduire des expériences précédentes la moindre indication sur la formule du composé insoluble précipité. Nous allons seulement pouvoir préciser quelques-unes de ses propriétés.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU PRODUIT D'HYDROLYSE DU CHLORURE DE POLONIUM

Degré d'insolubilité dans l'eau du produit d'hydrolyse. — Les courbes, en milieu neutre, semblent toutes se confondre à la limite avec l'axe des temps. J'espérais qu'en diminuant l'activité des solutions centrifugées, j'atteindrais la concentration correspondant à la solubilité dans l'eau du produit d'hydrolyse (c'est-à-dire à l'ordonnée de la droite horizontale asymptote commune aux courbes). Mais l'expérience IV p. montre que cette solubilité est inférieure à 0, 01 U. E. S. par cm^3 . Or il est dans ces conditions impossible de la mettre directement en évidence.

En effet la centrifugation donne des résultats très capricieux à ces très faibles concentrations en polonium, en sorte qu'on ne peut descendre utilement plus bas. Nous allons en voir la raison.

Ne pouvant séparer la totalité du précipité de son eau-mère, je me suis demandé si je ne réussirais pas mieux à saturer l'eau pure d'hydroxyde de polonium. Pour cela une solution de 50 U. E. S. en 5 cm³ est neutralisée exactement dans un flacon de 500 cm³ bouchant à l'émeri. On mouille bien les parois avec le liquide et on abandonne 15 jours; on décante alors, on lave avec précaution les parois avec 20 cm³ d'eau distillée, on verse 20 cm³ d'eau, on agite vigoureusement et on laisse reposer 15 jours à 20°, sans agiter. Au bout de ce temps on verse doucement le liquide dans un tube inactif, on filtre sur papier à grain fin, et on recueille 10 cm³ de filtrat qu'on évapore à sec et dont on dose ensuite l'activité. On trouve 8 % de l'activité totale, alors que nous savons que dans une telle solution de 50 U. E. S., on centrifuge en quelques heures 98 % du polonium. Il nous faut donc conclure que le dépôt formé par le produit d'hydrolyse sur les parois y adhérerait très mal, et que ses grains les plus fins se sont aisément remis en suspension dans l'eau pure, puis ont traversé en grande partie le filtre. De sorte qu'il faut renoncer à déterminer par ce moyen la solubilité du produit.

Cela explique l'inconstance des résultats de la centrifugation pour les très faibles concentrations en polonium : le précipité centrifugé est alors constitué par des grains très fins, comme l'indique le relèvement des courbes. Il adhère donc mal à la paroi, et, quand on décante le liquide, quelque précaution qu'on prenne, on en remet en suspension une partie plus ou moins importante, ce qui fausse les résultats.

Insolubilité dans les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque. — I) Solution très acide de polonium, additionnée d'ammoniaque jusqu'à neutralité (P_H 7). Masse, 3 gr. 30 ; activité, 0,397 U. E. S.

Repos 48 heures avant centrifugation, suivi d'une centrifugation de 1 h. 30.

Dépôt sur les parois (après correction)	0,349 U. E. S.
Activité du liquide restant	0,0484 U. E. S.

(La quantité de chlorhydrate d'ammoniaque présente (0 gr. 047) empêche la mesure directe de l'activité du liquide résiduel, après simple évaporation. On a donc effectué un dépôt sur lame d'argent). Pourcentage de polonium centrifugé : 87,7 %, ce qui est bien supérieur à ce que donne une solution de même activité, peu concentrée en chlorhydrate d'ammoniaque.

II) Solution faiblement acide, neutralisée, puis additionnée de 1 % de chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé. Le pourcentage centrifugé est du même ordre que précédemment.

Solubilité, même au milieu neutre, en présence de glycérine. — I) une solution de 10,8 U. E. S. de polonium dans 2 cm³ d'HCl N est additionnée de 2 cm³ de glycérine. On neutralise par l'ammoniaque. On centrifuge 1 heure.

Dépôt sur les parois	3 % du polonium.
----------------------------	------------------

II) Même expérience avec 12 U. E. S., en 2 cm³ (vol. total).

Dépôt sur les parois	1,7 % du polonium.
----------------------------	--------------------

Il faut tenir compte, dans ces expériences, de l'augmentation très grande de viscosité du liquide, qui ralentit de vitesse de chute des particules. Toutefois, comme l'examen de la figure 2 montre que, en solution aqueuse neutre de 12 U. E. S. en 2 cm³ on centrifugerait environ 95 % du polonium au lieu de 2 % ici, on peut affirmer que la précipitation est presque nulle en milieu glyciné.

Redissolution du précipité dans les solutions concentrées de soude. — Les expériences d'adsorption, en solution sodique, faisaient prévoir que le précipité d'hydrolyse devait être en grande partie soluble dans une solution de soude 5 N. (13, p. 26). L'expérience suivante s'imposait donc :

Une goutte de solution de polonium est diluée dans 5 cm³ NaOH 5 N. On agite. On centrifuge 1 heure.

Dépôt sur les parois.....	0,045 U. E. S.
Activité totale	0,427 U. E. S.

Le pourcentage centrifugé est de 3,5 %, alors qu'en solution neutre de même activité (voir tableau p. 14), on centrifugerait environ 50 %. La plus grande partie du précipité s'est donc dissoute, ce qui est en parfait accord avec les expériences d'adsorption.

Il convient de rapprocher cette solubilité en milieu sodique concentré et en milieu glyciné neutre, des phénomènes analogues, correspondant à l'hydrolyse des sels de Bi^{III} et Te^{IV}, que résume le tableau ci-dessous :

	Bi ^{III}		Te ^{IV}	
	sans glycérine	avec glycérine	sans glycérine	avec glycérine
Décroissance de l'acidité de la solution.	Hydrolyse avec précipitation de sels basiques insolubles.	Pas de précipité.	Hydrolyse sans précipitation : sels basiques solubles ou restant sous forme colloïdale.	Pas de précipité.
Neutralisation exacte.	Précipitation d'hydroxyde O = Bi — OH mêlé aux sels basiques précédents.	Précipitation de O = Bi — OH.	Précipitation d'hydroxyde O = Te $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (acide tellureux), mêlé d'oxychlorures	Pas de précipité.
Excès de soude.	Pas de redissolution appréciable.	Redissolution totale de l'hydroxyde	Redissolution totale de l'hydroxyde (tellurite).	Pas de précipité.

L'hydroxyde de polonium se comporte donc, en milieu neutre, en l'absence ou en présence de glycérine, et en milieu sodique concentré, plutôt comme l'acide tellureux, que comme l'hydroxyde de bismuth dont il se distingue par plusieurs caractères. On peut donc envisager comme vraisemblable la formule $O = P \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ dans laquelle le polonium a la valence IV.

Il serait toutefois nécessaire, pour préciser les conditions de redissolution de l'hydroxyde de polonium en milieu sodique, de faire une série d'expériences de centrifugation, en faisant varier la concentration en soude et l'activité des solutions.

Précipitation du sulfure de polonium en milieu acide chlorhydrique normal

Les expériences d'adsorption (ESCHER, 13, p. 32) du sulfure de polonium par différents sulfures insolubles dans HCl N, montrent que le sulfure de polonium est entraîné en totalité par une trace de sulfure de cuivre ou de sulfure de bismuth. Mais que si on emploie une quantité d' H^2S insuffisante pour précipiter la totalité du métal entraîneur présent, on n'entraîne qu'une partie du polonium, et que cet entraînement partiel peut se représenter par une courbe qui est identiquement la même dans le cas de CuS et de Bi^2S^3 , malgré la différence de constitution de ces deux corps; or il est évident que dans un au moins des deux cas, il n'y a pas d'analogie de structure entre le composé entraîneur et le composé entraîné. Il faut donc en conclure que les modalités d'entraînement sont néanmoins identiques. Cela s'accorde avec l'hypothèse d'un sulfure de polonium extrêmement insoluble, totalement précipité par H^2S , et qui ne serait entraîné que mécaniquement par le volumineux précipité de sulfure étranger formé auprès de lui.

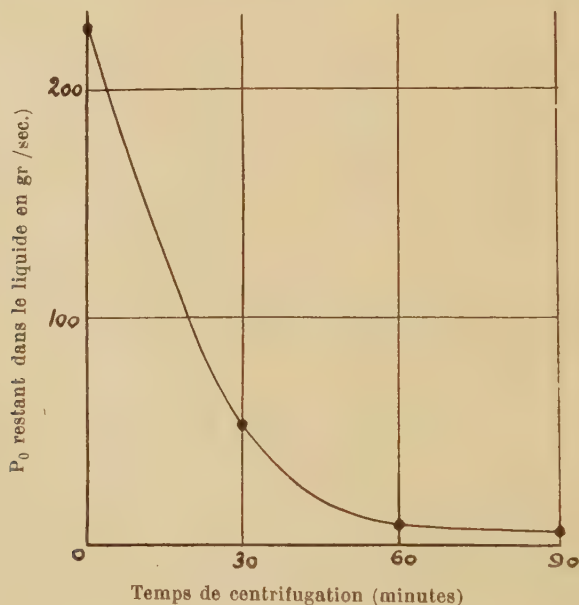


Fig. 4.

On doit donc s'attendre à déceler un précipité en centrifugeant une solution de polonium dans l'acide chlorhydrique normal en présence d'acide sulfhydrique; c'est ce que confirme l'expérience suivante :

On dissout une goutte de solution active dans 5 cm³ de HCl N (pas d'hydrolyse possible dans ces conditions), on sature à froid d'H₂S à refus. On centrifuge.

Masse, 4 gr. 529 ; activité totale, 2, 12 U. E. S.

30 minutes	activité des parois	174,9 gr./sec.	{ dépôt 1,624 U. E. S.
	goutte	0 gr. 048	
30 minutes	activité des parois	44,45 gr./sec.	{ dépôt 0,413 U. E. S.
	goutte	0 gr. 015	
30 minutes	activité des parois	3,1 gr./sec.	{ dépôt 0,029 U. E. S.
	goutte	0 gr. 029	
Activité du liquide résiduel		5,75 gr./sec. = 0,053 U. E. S.	
Pourcentage précipité		97,5 %	

L'insolubilité du sulfure de polonium dans l'acide chlorhydrique normal est donc très grande (fig. 4).

Précipitation en solution aqueuse neutre, de la polono-carbodithio-diéthylamine

Les métaux lourds fournissent en général des alcoylthiosulfocarbamates (ou mieux : métalli-carbodithio-diéthylamines), insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme, non électrolytes (33). Or si on traite par une solution aqueuse alcaline de diéthylthiosulfocarbamate de sodium une solution neutre de polonium et qu'on agite avec du chloroforme, le chloroforme décanté et filtré entraîne une portion notable de l'activité, alors qu'en l'absence de réactif thiosulfocarbamique rien d'analogue ne se produit.

D'autre part le polonium est totalement entraîné par des précipités de thiosulfocarbamates de cuivre ou de bismuth (34). Il est donc intéressant de voir s'il ne se forme pas, même sans addition de métal entraîneur, un précipité du complexe de polonium, décelable par centrifugation. On ne peut opérer en milieu acide, ces sels y étant peu stables. A 5 cm³ de solution neutre de polonium on ajoute 2 cm³ de solution de diéthylthiosulfocarbamate de soude. On laisse en contact quelques minutes, puis on répartit également le liquide dans deux tubes équilibrés, qu'on centrifuge ensemble une heure. On décante le liquide résiduel de chaque tube dans un cristalliseur. On lave avec précaution les parois avec 1 cm³ d'eau qu'on réunit au liquide précédent, on acidifie, on chauffe légèrement, puis on effectue un dépôt sur lame d'argent, et on mesure l'activité.

Le premier des deux tubes est lavé à l'acide azotique bouillant puis à l'acide chlorhydrique, les acides évaporés dans un verre de montre, et l'activité mesurée,

Volume, 4 cm³ ; activité totale, 2,24 U. E. S.

Activité des parois	1,95 U. E. S.	
Activité du liquide	0,29 U. E. S.	87,5 % centrifugés

Le second tube, sur les parois duquel le même dépôt s'est effectué, est séché dans le vide, puis lavé au chloroforme. Les liquides chloroformiques sont filtrés

et évaporés, sans laisser aucun résidu visible sur le verre de montre. On mesure l'activité.

Activité passée dans le chloroforme : 0,947 U. E. S.

Cela représente 48 % seulement de l'activité totale du précipité. Ce résultat s'explique peut-être par le fait qu'en milieu neutre la plus grande partie du polonium se trouvait, avant la réaction, déjà précipité à l'état d'hydroxyde. C'est donc sur ce précipité que le thiosulfocarbamate de sodium dissous a agi (comme il le ferait sur de l'hydroxyde de bismuth précipité). Mais la réaction a peut-être été limitée à la surface des grains, et dans ce cas le chloroforme n'a ensuite dissout que la portion transformée en complexe de polonium. De plus il est probable qu'en l'absence de sel entraîneur, le complexe de polonium est plus fragile et se laisse partiellement décomposer au cours de la dessiccation, avec formation de produits insolubles dans le chloroforme (voir plus loin p. 43). Enfin M. DÉLÉPINE a signalé (33) la grande volatilité dès 100° de plusieurs de ces complexes. Il est possible qu'un phénomène de ce genre soit aussi entré en ligne de compte.

Quelle que soit la cause de disparition partielle du complexe, sa précipitation dans l'eau et sa redissolution dans le chloroforme, le tout sans addition de métal entraîneur, n'en restent pas moins établies avec certitude.

Précipitation du polonium par réduction du chlorure. en solution HCIN, au moyen du chlorure stanneux

On sait que le polonium accompagne totalement le tellure ou l'or quand on précipite ces métaux par réduction de leur chlorure, en solution HCl N, au moyen du chlorure stanneux (10%) (13, p. 19) ; il est intéressant de voir si cette précipitation s'effectue même en l'absence de tellure ou d'or.

On dissout 1 gramme de chlorure stanneux dans 10 cm³ d'HCl N. On filtre jusqu'à parfaite limpidité. On ajoute une goutte de solution de polonium. Après quelques minutes on centrifuge une heure. On décante le liquide résiduel, on lave avec précaution avec 1 cm³ d'eau distillée qu'on ajoute au liquide précédent.

Activité totale, 0,488 U. E. S. ; masse, 6 gr. 1.

Activité de dépôt	0,464 U. E. S.
Activité du liquide	0,024 U. E. S.

Pourcentage de précipitation : 95, 1%.

Le métal a donc bien été réduit et précipité sans addition d'entraîneur. Un phénomène tout à fait analogue a d'ailleurs été signalé par F. JOLIO (6, p. 32) qui a montré que, si on réduisait par SO² le polonium en solution sulfurique, on constatait un arrêt brusque du dépôt électrolytique des ions polonium, correspondant à la décharge de ces ions avec précipitation du métal (ou d'un sous oxyde).

CHAPITRE II

DISCUSSION ET APPLICATIONS DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS

Remarques sur les conditions de formation des précipités. — *Rôle possible des traces de métaux présentes.* — Avant de tirer des expériences précédentes les conclusions qu'elles comportent, une réserve importante doit être faite. C'est que les concentrations moléculaires en polonium, des solutions utilisées, sont si faibles (1 U. E. S. = $1,6 \cdot 10^{-10}$ grammes correspondant à $4,5 \cdot 10^{11}$ atomes vrais de polonium), que les moindres impuretés constituées par des traces de métaux étrangers, peuvent correspondre à des concentrations bien plus grandes. On peut donc craindre que, même sans addition de métal entraîneur, et alors qu'on utilise des réactifs considérés comme purs, on ait encore affaire en réalité à des entraînements par les traces de fer, de cuivre et d'autres métaux, dont on ne peut ni éviter la présence, ni évaluer la concentration.

Toutefois, la diversité des réactions de précipitation étudiées obligerait à penser alors que, dans chaque cas, le polonium a trouvé près de lui l'entraîneur qui convenait, bien qu'il en fallut chaque fois un nouveau : on peut ainsi songer au fer dans le cas de l'hydrolyse (mais alors le rôle de la glycérine ne s'explique nullement), à l'argent dans le cas du sulfure et du thiosulfocarbamate : mais dans le cas de la réduction par SnCl^2 en milieu HCl N , on ne voit guère quelle impureté incriminer. Il semble donc plus simple de conclure que la précipitation de ces composés du polonium a pu coïncider avec d'autres précipitations, sans en être aucunement la conséquence.

Rôle possible des colloïdes étrangers contenus dans les réactifs. — On peut se demander encore si la précipitation du dérivé de polonium est due à son insolubilité propre, ou à une adsorption à la surface des micelles colloïdales diverses qui peuvent être présentes dans le milieu. L'existence de deux de ces colloïdes est surtout possible : chlorure (ou sulfure) d'argent, et silice. Nous allons examiner dans quelle mesure ils peuvent intervenir.

Formation de chlorure d'argent colloïdal. — La solution mère de polonium utilisée avait été préparée par dissolution, dans l'acide azotique, d'une lame d'argent polonié, précipitation de l'argent par l'acide chlorhydrique, filtration, évaporation à sec, reprise par l'acide chlorhydrique décimormal, filtration et addition d'acide chlorhydrique jusqu'à concentration normale pour stabiliser.

Cette solution contient donc du chlorure d'argent, à concentration égale à la solubilité de ce sel dans $\text{HCl } \frac{N}{10}$ ($1,4 \cdot 10^{-5}$ mol. gr. par litre (37)). Lorsqu'on verse une goutte de cette solution (N) dans 99 gouttes d'eau, pour obtenir une concentration $\frac{N}{100}$ en HCl , aucune précipitation ne peut en résulter, puisque la solubilité dans l'eau pure est de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol-gr. par litre. Si enfin on neutralise l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque, la concentration moléculaire en NH_4Cl sera égale à la concentration moléculaire initiale en HCl . Or la solubilité de AgCl est toujours plus grande dans les solutions de NH_4Cl que d' HCl , à concentration moléculaire égale (37) ; il n'y a donc jamais lieu de craindre la présence de chlorure d'argent colloïdal dans les conditions des expériences précédentes.

Rôle du sulfure d'argent colloïdal dans la précipitation du sulfure de polonium. — Le sulfure d'argent est très insoluble et inattaqué par $\text{HCl } N$. Il est donc possible qu'il se forme un précipité colloïdal de sulfure d'argent dans l'expérience p. 18. Il suffirait pour cela que la solubilité de Ag_2S dans $\text{HCl } N$ fût plus de 100 fois plus petite que la solubilité de AgCl dans $\text{HCl } \frac{N}{10}$ ($1,4 \cdot 10^{-5}$ mol. gr. par litre) ce qui est possible (je n'ai pu trouver dans la littérature aucune indication précise sur ce point).

Rôle de la silice colloïdale dans la précipitation du produit d'hydrolyse. — Les solutions d'acide chlorhydrique constituent toujours des hydrosols de silice colloïdale, provenant de la dissolution dans l'eau des silicates alcalins des parois de verre des flacons, suivie, lorsqu'on sature cette eau d'acide chlorhydrique gazeux, de précipitation de silice hydratée colloïdale.

En solution acide normale, ces micelles de silice ne semblent pas adsorber le polonium d'une manière assez sélective pour être appréciable. J'ai constaté en effet que si on ajoute une quantité déterminée d'hydrosol de silice à une solution de polonium dans HClN , on ne centrifuge pas plus d'activité qu'auparavant. Il en est ainsi même si la quantité de silice ajoutée est importante (plusieurs centigrammes par centimètre cube). On constate par ailleurs qu'une faible portion seulement de cette silice se laisse centrifuger. La plus grande partie reste dispersée et se retrouve dans le liquide résiduel. Toutefois, comme la quantité centrifugée représente le dixième environ de la quantité totale, si une adsorption importante se produisait, le pourcentage de polonium centrifugé s'élèverait simultanément.

J'ai effectué d'autre part l'expérience suivante : 5 cm^3 de solution chlorhydrique normale de polonium sont additionnés de 2 cm^3 de solution de silicate de soude, à 10 %. On fait tourner une lame d'argent 24 heures. On recueille, aux erreurs d'expérience près, la totalité du polonium (1,19 U. E. S.) ce qui permet de conclure qu'aucune adsorption appréciable ne se produit dans ces conditions.

Il est difficile de savoir s'il en est autrement en solution faiblement acide ou neutre. BRENNEN (12) a montré que si on précipite par addition de chlorure de baryum une solution de polonium neutre riche en silice colloïdale, une portion importante du radioélément est entraînée (le quart, avec 0 mg. 5 de silice en 3 cm^3). Mais peut-être y avait-il simplement entraînement mécanique des grains déjà formés du radiocolloïde, par le floculat de silice.

Enfin, comme nous l'avons vu plus haut, il est impossible, par simple centrifugation, dans les conditions où nous opérons, de précipiter en quelques heures la totalité des micelles d'un hydrosol de silice. Si dans les expériences de centrifugation du produit d'hydrolyse du polonium, le radioélément était simplement adsorbé à la surface des grains de silice colloïdale présents dans le liquide, il faudrait, pour que ces grains fussent devenus centrifugeables, que la masse de polonium fixée sur chacun d'eux fût très grande par rapport à la masse de silice. Ce qui revient à dire que la silice serait entraînée par le produit d'hydrolyse de polonium, plutôt que ce dernier par elle. De plus, comme il y a dans la solution peu de polonium et beaucoup de silice, ce ne serait possible que si le polonium se fixait sur un petit nombre de grains de silice, à l'exclusion des autres, hypothèse que rien ne justifierait.

Il est donc plus simple d'admettre que le précipité radioactif s'est insolubilisé *par ses propres moyens*, et que sa précipitation, si elle a pu être aidée accessoirement par la présence de colloïdes étrangers préexistants, n'a nullement été conditionnée par eux. En sorte que les conditions de formation de ces précipités radioactifs semblent les mêmes, malgré l'extrême dilution, que celles des précipités chimiques quelconques.

Structure des précipités. — L'aisance avec laquelle ces précipités se laissent centrifuger, et qui s'accorde avec la tendance qu'ils ont à se coller aux parois des vases, incite à penser qu'ils forment des *suspensions*, plutôt que des *colloïdes* vrais. Cependant ils traversent en grande partie les filtres, et il est possible que leur instabilité tienne à la présence de grandes quantités d'électrolytes (HCl, NH_4Cl , H_2S , etc.) ; peut-être la dialyse en ferait-elle des colloïdes proprement dits, plus dispersés et plus stables.

Quoi qu'il en soit, l'examen des courbes de centrifugation permet d'affirmer qu'il s'agit, pour les faibles concentrations en polonium, de précipités à grains très hétérogènes, car les courbes se relèvent très vite ; au contraire, pour les activités plus fortes (20 U. E. S. pour l'hydroxyde en milieu neutre ; 1 U. E. S. pour le sulfure), la courbe est d'abord rectiligne et c'est seulement dans sa portion terminale qu'elle se relève rapidement pour prendre la direction horizontale ; ce qui signifie qu'il y a alors mélange d'une majorité de gros grains isodiamétriques et d'une quantité moindre de grains plus petits, de toutes dimensions. Tout se passe donc comme si les grains grossissaient jusqu'à une limite supérieure maximum, puis cessaient de croître, ce qui expliquerait l'extrême finesse de ces suspensions.

La grosseur maximum des grains est fonction de la pente de la portion rectiligne de la courbe. Elle est donc plus grande pour le sulfure que pour l'hydroxyde.

Application à l'étude des phénomènes d'entraînement et d'adsorption du polonium. — Nous allons maintenant examiner dans quelle mesure ces phénomènes de précipitation, mis en évidence par la centrifugation, s'accordent avec les conditions expérimentales d'entraînement et d'adsorption du polonium déjà connues auparavant, ainsi qu'avec les hypothèses proposées par différents auteurs pour expliquer le mécanisme des phénomènes d'entraînement.

Selon FAJANS et PANETH (8, 11), l'entraînement serait toujours dû à une

adsorption sélective des ions de l'élément entraîné à la surface des grains de l'entraîneur, quel que soit le mécanisme intime de cette adsorption (attraction électrostatique, tension superficielle, etc...). Pour FAJANS, l'entraînement par un sel insoluble est de nature chimique quand l'élément adsorbé est uni par une liaison de valence à la partie électronégative de la molécule de l'entraîneur, à la surface des grains du précipité. Ce que l'auteur précise en énonçant la règle suivante : *l'entraînement se produit si le composé, formé par l'anion du sel entraîneur insoluble et le cation entraînable, est lui-même très peu soluble*. Cette généralisation s'appuie sur la comparaison d'une série de réactions d'entraînement des ThB et ThC, isotopes du plomb et du bismuth, avec les solubilités des sels de plomb et de bismuth, dans les mêmes conditions expérimentales. La règle est alors rigoureusement exacte, mais sa généralisation est mise en défaut dans une foule de cas particuliers (ex : entraînement du fer par le sulfate de baryum).

Plus récemment, ESCHER-DESRIVIÈRES (13, p. 20) a réparti les réactions d'entraînement du polonium en trois groupes, d'après la valeur du rapport du polonium entraîné au polonium total.

1^{er} groupe. — Rapport sensiblement égal à 1, même quand on n'emploie qu'une trace d'entraîneur.

2^e groupe. — Rapport dépendant de la masse de l'entraîneur, voisin de 1 seulement quand elle devient très grande.

3^e groupe. — Rapport toujours petit, voisin de 0 quand on n'emploie qu'une trace d'entraîneur.

ESCHER estime que les réactions du troisième groupe ne sont jamais l'indice d'une analogie de structure entre entraîneur et entraîné (nous verrons que c'est parfois possible cependant : cas de l'entraînement du polonium par l'iridohexachlorure d'ammonium). Au contraire, dans les 1^{er} et 2^e cas, il pense qu'il y a analogie chimique quand l'élément adsorbé est réparti uniformément à l'intérieur des grains tandis que s'il est rassemblé à la surface, il n'y a que simple adsorption ionique. (Nous verrons avec quelle prudence il faut utiliser ce critérium : cas de la répartition surtout superficielle du polonihexachlorure dans les cristaux de plombihexachlorure d'ammonium, malgré l'isomorphisme.)

Enfin HAHN et ses collaborateurs (18, 19) ont proposé une nouvelle théorie systématique de ces phénomènes, dont les facteurs déterminants seraient :

a) La polarité de la maille cristalline du sel entraîneur.

b) La facilité d'hydrolyse du sel du radioélément.

c) La concentration du milieu en ions de signe opposé à l'ion du radioélément.

D'après HAHN il y aurait alors trois processus d'entraînement possibles :

1) *Précipitation* (Fällung), quand une syncrystallisation de l'entraîneur et du sel formé par le radioélément est possible.

2) *Adsorption* quand les ions entraînés se sont fixés par attraction électrostatique sur la surface libre du microcristal entraîneur.

3) *Adsorption colloïdale*, quand l'élément absorbé se trouve déjà sous forme de radiocolloïde, dont les micelles s'accrochent aux grains de l'entraîneur.

Il est clair que seules les réactions de « précipitation » sont l'indice d'une analogie de structure chimique entre entraîneur et entraîné. Et que par contre dans

les conditions où un élément est à l'état radiocolloïdal, aucune réaction d'entraînement ne doit pouvoir fournir le même renseignement.

Cette classification de HAHN est la première qui tienne compte nettement de l'existence des radiocolloïdes. Elle rendrait de très grands services si elle permettait, quand on se trouve en face d'une réaction d'entraînement déterminée, de savoir lequel de ces trois processus en est la cause. Malheureusement le critérium nécessaire fait défaut.

La classification en trois groupes, d'ESCHER, a au contraire le mérite pratique d'être uniquement expérimentale. Je vais tenter, dans ce qui va suivre, une synthèse des deux classifications, en accord partiel avec la règle de Fajans, en m'appuyant d'une part sur les réactions d'entraînement déjà connues, d'autre part sur le résultat de mes expériences de centrifugation.

I) *Cas où le polonium forme de lui-même un précipité centrifugeable dont un entraîneur facilite ensuite simplement le rassemblement et la chute* (1^{er} groupe d'Escher, Adsorption colloïdale de Hahn).

Dans ce cas, comme le montre le tableau suivant, une quantité minime d'entraîneur suffit toujours à condenser la totalité du polonium.

État où se trouve le polonium	Entraîneur	Rendement	Références
<i>Hydroxyde précipité en milieu ammoniacal normal</i>	Hydroxyde de bismuth	97 %	ESCHER 13 p. 19
<i>Hydroxyde précipité en milieu sodique 0,8 N</i>	hydroxyde de bismuth	94 %	»
	hydroxyde ferrique	99 %	
<i>Hydroxyde en milieu neutre</i>	hydroxyde ferrique coagulé SO_4K^2	97 %	BRENNER 12 p. 13
<i>Sulfure en milieu HCl N</i>	sulfures Bi III Cu II Hg II	99 %	ESCHER 13 p. 19
<i>Polonc-carbodithio-diéthylamine en milieu légèrement alcalin ou neutre</i>	Carbodithio diéthylamines de Bi III, Co III, Ni II, Cu II	99 %	GUILLOT 34 voir aussi plus loin II ^e partie chapitre I
<i>Polonium métal réduit par SnCl_2 à 10 % en milieu HCl N</i>	Te réduit Au réduit	99 %	ESCHER 13 p. 19

Or, c'est dans les mêmes conditions expérimentales que, comme nous l'avons vu, on peut centrifuger la quasi totalité du polonium ; il en résulte que dans ces cas où le polonium forme des précipités insolubles colloïdaux, l'entraînement, même par des sels de métaux très différents de lui (par leurs propriétés chimiques et leur valence), est facile et total. Il suffit pour qu'il ait lieu, que dans les conditions où le polonium est précipité, l'entraîneur soit lui aussi très insoluble. Le taux d'entraînement est alors ≥ 97 %, et l'allure du phénomène est la même, qu'il y ait ou non syncrystallisation de l'entraîneur et de l'entraîné.

II) *Cas où le polonium, en l'absence d'entraîneur, est entièrement soluble dans les conditions de l'expérience. Entraînement par adsorption ou syneristallisation (2^e ou 3^e groupes d'Escher).*

Cette deuxième classe de réactions englobe toutes celles qui ne rentrent pas dans le groupe précédent : c'est-à-dire celles dont le rendement n'est jamais total sauf à la limite si on emploie une masse énorme d'entraîneur.

Dans les cas de ce genre où j'ai employé la centrifugation en l'absence d'entraîneur, j'ai constaté que la quasi totalité du polonium était soluble (ex. : milieu NaOH 5 N, HCl $\sim \frac{N}{10}$). Il ne peut donc y avoir alors qu'adsorption ou « précipitation » (par syneristallisation).

Or les recherches de J. H. BRENNEN (12) et d'ESCHER (13) semblent avoir démontré que dans les cas d'adsorption ionique sans syneristallisation, le phénomène est réversible. C'est ce qui a lieu dans les cas suivants :

1^o Adsorption du polonium par le chlorure d'argent, au milieu HCl $> N$, dont le sens dépend de la concentration en acide (12, p. 14).

2^o Adsorption par le charbon, le verre pilé, le sable fin (12, p. 25).

3^o Adsorption par l'hydrate de bismuth en milieu NaOH 5 N (13, p. 46).

D'une manière générale il semble que, dans des conditions de milieu chimique, où le polonium est soluble, mais au voisinage du seuil de précipitation, des adsorptions peuvent se produire, par voie réversible, à la surface de substances insolubles quelconques, d'une manière d'autant plus intense qu'on est plus près de ce seuil d'insolubilité, et d'autant plus faible qu'on s'en éloigne davantage.

La réversibilité du phénomène pourrait peut être permettre de faire le diagnostic de la cause de l'entraînement (adsorption ou syneristallisation) dans des cas douteux.

III) *Cas intermédiaires où le polonium est en partie seulement insolubilisé. —*

Il y a alors superposition des deux phénomènes, d'entraînement mécanique et d'adsorption, ce qui correspond au fait qu'une partie seulement du polonium est à l'état de précipité centrifugeable.

1^o Polonium en solution faiblement acide.

Entraînement par le chlorure d'argent (13, p. 30) par le sulfate de plomb (13, p. 22). L'entraînement est nul en solution très acide, et d'autant plus grand qu'on se rapproche plus de la neutralité.

2^o Polonium en solution sodique moyennement concentrée (entre N et 5N).

Entraînement par les hydrates bismuthique et ferrique (13, p. 26) très marqué près de la neutralité, de plus en plus faible à mesure que la teneur en soude se rapproche de 5N (où nous avons vu que l'hydroxyde de polonium est presque entièrement redissous).

Expériences de précipitation incomplète du métal entraîneur. — Après FAJANS, EBLER et RUYN (14), ESCHER a étudié en détail (13, p. 32) le cas où on n'utilise qu'une partie du réactif nécessaire à la précipitation complète du métal entraîneur. Les essais sont relatifs à l'entraînement du sulfure de polonium en milieu HCl N, par les sulfures de Bi^{III}, Au^{III}, Te^{IV}, Cu^{II}. Il a constaté qu'avec le bismuth et le cuivre, une quantité insuffisante d'H₂S donne au début un précipité surtout riche en polonium. Avec le tellure et l'or au contraire, c'est à la fin que

le polonium précipite. Les courbes d'entraînement du polonium en fonction du pourcentage d'entraîneur précipité (ESCHER, 13, p. 36, fig. 6 et 7) sont presque identiques pour le cuivre et le bismuth. ESCHER fait l'hypothèse qu'une partie seulement du polonium a été transformée en sulfure, de même qu'une partie seulement du métal entraîneur. Il tente alors de distinguer dans le phénomène total, la part de l'entraînement du sulfure de polonium par le sulfure entraîneur et la part d'adsorption, par ce même sulfure, du polonium resté en solution. L'interprétation des résultats est beaucoup plus aisée dans l'hypothèse où le phénomène dépend tout simplement des *solubilités relatives* des deux sulfures en présence : le sulfure de polonium doit être moins soluble que ceux de bismuth et de cuivre, il précipite donc le premier en présence d'une quantité insuffisante d' H_2S . Il doit être au contraire plus soluble que ceux de tellure et d'or. Il précipite donc après eux (il faudrait pour cela que la solubilité de ces sulfures fût inférieure à 10^{-10} grammes par litre).

Conclusions relatives à l'étude des propriétés chimiques du polonium. — Il y a donc excellent accord entre les renseignements fournis par la centrifugation sur les réactions de précipitation propre des composés du polonium et les réactions déjà connues d'entraînement de ce radioélément par divers composés d'autres métaux. La règle de Fajans doit être remplacée par la conclusion suivante : *Chaque fois que l'entraînement du polonium par une très petite quantité d'un dérivé métallique étranger est pratiquement total, il s'est formé un dérivé insoluble de polonium, précipitable dans les mêmes conditions expérimentales, même sans addition d'entraîneur.*

Ces conditions générales des phénomènes d'entraînement étant maintenant définies, nous allons pouvoir préciser deux cas où il sera possible d'attribuer avec certitude l'entraînement à une syncristallisation vraie, due à une isomorphisme réel des deux molécules, l'entraînée et l'entraîneuse.

1° *Cas où le polonium est sous forme soluble, mais où l'entraîneur est assez bien cristallisé pour qu'on puisse mettre en évidence la formation de cristaux mixtes.*

Encore verrons-nous qu'on ne peut conclure de cette syncristallisation à l'isomorphisme vrai que si l'entraînement cristallin a lieu avec plusieurs sels d'une série isomorphe ($[M^{IV} CL_6] NH_4$)² sera l'exemple choisi).

2° *Cas où le polonium est sous forme insoluble, et où l'entraînement (total) est produit par un composé métallique insoluble dans l'eau, mais soluble, sans altération chimique aucune, dans un autre solvant neutre, dans lequel il peut aisément cristalliser.*

Si de telles conditions sont remplies, nous pourrions déceler une syncristallisation, même dans ce cas d'entraînement total (adsorption colloïdale de Hahn, 1^{er} groupe de Escher). L'exemple que j'ai choisi est celui de la polono-carbo-dithio-diéthylamine, insoluble dans l'eau (voir p. 19) totalement entraînée par les complexes correspondants de Bi^{III} , Co^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , indistinctement. Il est donc impossible (comme dans le cas des sulfures) de déduire de ces réactions d'entraînement la formule du composé de polonium formé, ni par conséquent la valence du radioélément dans ce composé. Mais le précipité actif obtenu avec chacun de ces quatre entraîneurs est soluble dans le chloroforme, et, par évapora-

tion, la solution chloroformique fournit de très beaux cristaux. L'étude de la répartition du polonium à l'intérieur de ces cristaux va donc être possible et nous apprendra avec lesquels de ces dérivés celui de polonium syncristallise.

Nous vérifierons ainsi, avec certitude, qu'un composé de polonium trivalent, quand il est insoluble, peut être totalement entraîné par le composé correspondant d'un métal bivalent, à la seule condition que tous deux soient extrêmement insolubles.

Ce travail était terminé quand j'ai eu connaissance d'un mémoire présenté par M^{lles} M. BLAU et E. ROXA (29 bis), le 23 mai 1930, à l'Académie des Sciences de Vienne, dans lequel les auteurs exposent les résultats obtenus par photographie des précipités chimiques (méthode de M^{lle} CHAMIE) de différents composés du polonium. Ces résultats confirment les miens, dans le cas de l'hydrolyse du chlorure de polonium, de la redissolution de l'hydroxyde dans la soude concentrée, et de la précipitation du sulfure dans l'acide chlorhydrique normal.

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DE DEUX DEGRÉS DE VALENCE DU POLONIUM, PAR FORMATION DE DÉRIVÉS COMPLEXES, ISOMORPHES DE DÉRIVÉS D'AUTRES MÉTAUX

La position du polonium dans la classification périodique des éléments rend très probable l'existence de complexes parfaits stables de ce radioélément. Pour vérifier cette hypothèse, on peut songer à mettre en évidence l'isomorphisme de tels dérivés complexes du polonium, s'ils peuvent exister, avec les dérivés correspondants fournis par d'autres métaux, et essayer de faire ainsi rentrer ces combinaisons du polonium dans le cadre de grandes séries connues de sels complexes isomorphes. Si cette tentative réussissait, on pourrait, en même temps qu'établir l'existence de nouveaux types de composés du polonium, déterminer la valence et la coordinence du radioélément, dans ces composés.

Un avantage de la comparaison de sels complexes isomorphes est qu'on établit un rapport de structure entre des édifices moléculaires dont les métaux centraux diffèrent seuls, tout le reste de la molécule étant identique. Ces métaux centraux ont, *dans le complexe*, même valence et même coordinence, mais ils peuvent fort bien, dans leurs autres combinaisons, avoir des valences habituelles différentes, et être très éloignés l'un de l'autre dans la classification ; tandis que l'isomorphisme entre sels simples ne se rencontre guère qu'entre métaux très voisins. Il en résulte qu'on possède ici un moyen de déterminer, dans un cas particulier précis, l'égalité des valences de deux métaux, et *cela seulement*. On ne risque donc pas de conclure à tort à l'identité des valences alors qu'il ne s'agirait que d'une ressemblance dans le comportement chimique général des deux éléments. On échappe ainsi à l'un des graves dangers des réactions d'entraînement, par des sels simples de métaux voisins du radioélément.

Les propriétés chimiques du polonium le rapprochant tantôt du tellure et tantôt du bismuth, il était naturel de tenter d'engager le radioélément, dans des édifices complexes ayant pour centre, soit un métal trivalent, soit un métal quadrivalent.

C'est pour cela, indépendamment des raisons exposées dans la première partie, que le type de combinaison où j'ai d'abord cherché à faire entrer le polo-

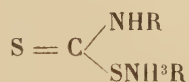
nium est celui des métalli-carbodithio-dialcoylammines, le bismuth donnant des complexes bien définis et stables de ce type. De fait je conclurai dans ce cas à la trivalence du polonium, ce qui, comme nous l'avons vu, dans la première partie, présente un certain intérêt du point de vue de la théorie des phénomènes d'entraînement.

L'autre type choisi est celui des chlorosels, à cause de leur stabilité en milieu chlorhydrique concentré. La facile hydrolyse de chlorure de polonium oblige en effet, soit à travailler en l'absence d'eau (ce qui est le cas des thiosulfocarbamates) soit à rester en milieu très fortement acide ce qui est le cas des chlorosels. Le plus simple était d'essayer de mettre en évidence un polonihexachlorure $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ susceptible d'isomorphisme avec $[\text{Te}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ et d'autres représentants de la série $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ cristallisant en octaèdres cubiques. Les résultats positifs obtenus seront l'objet du chapitre II.

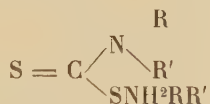
CHAPITRE PREMIER

SUR LES POLONO-CARBODITHIO-DIALCOYLAMMINES

Rappel des propriétés des thiosulfocarbamates complexes, ou métallo-carbodithio-alcoylammines ⁽¹⁾. — Lorsqu'on fait réagir le sulfure de carbone sur les amines aliphatiques primaires ou secondaires, on obtient instantanément des thiosulfocarbamates d'amines du type



avec les amines primaires, et



avec les secondaires. Le remplacement par un métal de l'ammonium substitué donne des thiosulfocarbamates métalliques, $\text{RR}'\text{N} - \text{CS} - \text{SNa}$ par exemple, qui est stable et soluble dans l'eau. M. Délépine a fait une étude d'ensemble des sels que fournissent ces thiosulfocarbamates avec une foule de métaux lourds. Ce sont des complexes extrêmement stables, parfaitement non électrolytes, insolubles dans l'eau, solubles faiblement dans l'alcool et l'éther, très solubles dans le benzène, l'acétone, et surtout le chloroforme, qu'ils colorent intensément. Par évaporation de leur solution chloroformique, ils fournissent de très beaux cristaux contenant souvent du chloroforme de cristallisation.

La formule générale de ces sels est la suivante :



⁽¹⁾ Pour être en accord avec la nomenclature proposée par M. le Professeur URBAIN pour les composés complexes, je désignerai dans la suite ces thiosulfocarbonates complexes sous le nom de métallo-carbodithio-alcoylammines.

pour Cu^{II} , Ni^{II} , etc. (valence II, coordinence 4), ou bien :



pour Co^{III} , Bi^{III} , etc. (valence III, coordinence 6).

Dans ces formules chacune des valences électroniques du métal semble saturée par la valence libre de l'atome de soufre qui termine une chaîne thiosulfocarbamique, tandis que chacune de ses valences secondaires semble reliée à l'atome d'azote de la même chaîne. Il en résulte que chaque chaîne occupe deux places autour du métal, ce qui donne à l'édifice moléculaire la symétrie d'un tétraèdre, dans le cas de la formule (1), tandis que la molécule est asymétrique dans le cas de la formule (2), la configuration étant la même que celle des sels de métallo-triéthylènediamine ou des métallo-trioxalates. Les corps de formule (2) doivent donc exister sous deux formes énantiomorphiques, mais le dédoublement en inverses optiques, prévu par la théorie, n'a jamais pu être réalisé jusqu'ici, dans l'impossibilité où l'on se trouve d'agir dissymétriquement, de l'extérieur, sur les deux molécules inverses, à cause de l'inertie chimique de l'édifice entièrement refermé sur lui-même.

Dans tout ce qui va suivre nous ne nous occuperons donc plus de cette probabilité d'existence d'isomères optiques pour les corps du type (2), dont fera partie le complexe de polonium.

Préparation du thiosulfocarbamate de sodium. — a) *Diéthyl thiosulfocarbamate.* — On pèse 2 molécules de CS^2 (le double de la théorie) et on y verse goutte à goutte 1 molécule de diéthylamine. Il y a échauffement et émission de lourdes fumées blanches. On refroidit pour modérer la réaction. Quand le dégagement de chaleur a cessé on vérifie qu'il reste du CS^2 non combiné (sinon on en ajoute un peu) et on verse goutte à goutte la quantité de lessive de soude correspondant à un peu plus d'une molécule de NaOH . On agite vigoureusement, on ajoute un peu d'eau, qui dissout le sel blanchâtre qui s'est formé. Il doit rester un excès de CS^2 . Quand le liquide est limpide, on filtre sur filtre mouillé, pour séparer totalement l'excès de CS^2 . On obtient une solution légèrement teintée de jaune, à réaction alcaline, contenant un peu de soude libre, mais ni amine, ni sulfure de carbone en excès. Ce dernier point est important, si on veut éviter ultérieurement des formations de sulfures.

b) *Diméthyl thiosulfocarbamate.* — On opère de la même manière, mais la diméthylamine réagit moins vivement, et il est nécessaire de la maintenir plusieurs jours en contact avec CS^2 pour que la réaction ait lieu. On attend donc qu'il y ait prise en masse cristalline du mélange liquide initial, puis on continue comme ci-dessus.

Préparation des thiosulfocarbammates complexes, ou carbodithioammines. — Il suffit de verser la solution précédente dans une solution aqueuse alcaline, neutre, ou faiblement acide du sel de métal lourd, en quantité théorique, pour obtenir immédiatement un volumineux précipité de complexe insoluble.

Les couleurs de ces corps sont les suivantes :

Co^{III} = vert sombre en poudre, vert très foncé en cristaux ;

Bi^{III} = jaune d'or en poudre, jaune d'ambre en cristaux ;

Ni^{II} = vert gris pâle en poudre, vert foncé en cristaux ;

Cu^{II} = brun foncé en poudre, brun très foncé en cristaux.

Ces composés étant attaqués par les acides minéraux concentrés, il importe de se maintenir pendant les manipulations en milieu alcalin ou neutre. Comme on ne peut, en présence de polonium, descendre au-dessous d'une acidité $\frac{\text{N}}{10}$, il est bon d'utiliser une solution de thiosulfocarbamate de soude contenant assez d'excès de soude pour être $\frac{\text{N}}{5}$ par exemple, de façon que le mélange des deux forme, au-dessus du précipité de complexe actif, une eau-mère alcaline. Mais il est encore préférable de s'efforcer, dans chaque cas particulier, de dissoudre le métal lourd dans une liqueur alcaline (NaOH 2N au moins si possible), de manière, d'abord, à y dissoudre une partie du polonium, ensuite, à éviter toute destruction du complexe. On y parvient pour le bismuth par addition de glycérine, pour le nickel par addition de tartrate de soude. Pour le cuivre on dissout l'hydrate cuivrique dans l'ammoniaque.

Les réactions de formation des dérivés de Bi^{III} et Ni^{II} sont quantitatives et simples. Au contraire celui de Co^{III} se forme par action du thiosulfocarbamate de sodium sur un sel de Co^{II} . Il y a donc changement de valence au moment de la précipitation, avec production simultanée d'autres substances. Le précipité obtenu ne se dissout alors qu'en partie dans le chloroforme. La solution chloroformique doit donner par évaporation des cristaux vert sombre franc de complexe cobaltique. Il se forme toujours à côté d'eux de petits cristaux bruns de complexe cobalteux. S'il y en a plus qu'une trace, il faut recommencer la préparation, de manière à être certain de n'avoir sensiblement affaire qu'au complexe cobaltique (sans quoi on confondrait les résultats fournis par les deux sortes de cristaux).

Dans le cas du cuivre au contraire la réaction est régulière et l'ion Cu^{++} fournit le complexe en Cu^{II} (brun foncé). Mais il se transforme facilement en complexe cuivreux jaune. On doit donc veiller, au cours des cristallisations, à ce que les cristaux bruns restent purs de cristaux jaunes, moins solubles dans le chloroforme.

Dosage du polonium dans ces divers complexes. — Dans chaque échantillon de métallcarbodithioammine poloniée le dosage du métal lourd n'a été effectué que par pesée directe du sel sec. Si les précautions signalées ci-dessus ont été prises, on est en effet assuré d'avoir affaire toujours à un produit pur quand on obtient des cristaux tous identiques par évaporation de la solution chloroformique. Il serait alors tout à fait illusoire de tenter un dosage plus exact par une méthode classique appropriée, puisque la totalité du métal à doser est amenée déjà à l'état de combinaison définie pure.

Le dosage du polonium s'effectue ensuite par destruction du thiosulfocarbamate, au moyen d'acide nitrique concentré, à froid d'abord, puis à 100°, évaporation à sec, dissolution du résidu de nitrates dans un peu d'acide chlorhydrique,

évaporation à sec (pour chasser l'acide nitrique) et reprise par l'acide chlorhydrique aussi dilué que possible. Dans cette solution chlorhydrique faible on fait tourner pendant 24 heures une lame d'argent. On mesure ensuite l'activité des deux faces de la lame à l'aide d'un appareil à d'ionisation, à quartz piézo-électrique. Pour que le dosage soit exact, il faut :

1° Que la solution chlorhydrique soit d'un titre compris entre $\frac{N}{10}$ et N ;

2° Que la totalité du chlorure du métal étranger soit dissoute, et que le liquide soit *tout à fait* limpide. Il arrive que durant le dépôt électrochimique (24 heures) une cristallisation ou une précipitation légère se produisent. Il faut alors remettre le tout en solution et faire tourner une seconde lame, dont l'activité sera ajoutée à la première. Passons en revue les particularités relatives à chaque cas.

Dosage du polonium en présence de bismuth. — L'attaque par NO^3H est très vive. Il faut éviter les pertes par projections. Durant l'attaque le soufre résiduel se rassemble en un globule liquide opalescent, qui subsiste au cours des évaporations et reprises par HCl . Quand on dissout le résidu dans l'acide dilué, il se forme une pellicule huileuse à la surface, et quand on plonge la lame dans le liquide, elle s'enduit partiellement d'une couche de soufre qui l'isole et empêche le dépôt. Pour y remédier il faut répéter les additions de NO^3H et les évaporations à sec, jusqu'à oxydation aussi totale que possible du soufre.

D'autre part, le résidu de chlorure de bismuth ne se redissout que dans l'acide chlorhydrique assez concentré. Même en n'en mettant que la quantité juste nécessaire, le dépôt de polonium est gêné, car la lame d'argent se recouvre d'un dépôt noir, plus ou moins abondant, qui lors de la mesure absorbera une partie du rayonnement, en produisant une erreur qu'on ne peut éviter, ni évaluer. Ce dépôt ne se produit sur l'argent qu'en présence de polonium, mais son intensité est sans rapport avec l'activité de la solution ; elle dépend surtout de l'acidité de la solution. Le mieux est d'opérer dans des conditions aussi constantes que possible, de manière à voir des résultats comparables.

Dosage du polonium en présence du cobalt. — L'attaque par NO^3H se fait bien et on n'est pas gêné par le soufre. Mais quand on a évaporé à sec la solution de nitrate cobalteux, et qu'on reprend par quelques gouttes d' HCl au $\frac{1}{10}$, auquel on ajoute ensuite de l'eau, on ne peut parvenir à redissoudre la totalité du cobalt, même par maintien prolongé au bain-marie bouillant. Il subsiste dans la liqueur, quelques cristaux rouge vif, très peu solubles, qui se sont formés en solution très concentrée et retiennent une quantité notable de polonium, ce qui fausserait le dosage. Il est donc nécessaire de reprendre le résidu sec par une ou deux gouttes d'acide nitrique concentré, et de chauffer rapidement au bain-marie bouillant, en remuant le cristallisateur, jusqu'à dissolution totale. Alors seulement on ajoute un peu d' HCl au $\frac{1}{10}$ (la solution est bleue, limpide) puis de l'eau (la solution vire au rose, mais reste limpide). On fait tourner la lame. Après 24 heures aucune cristallisation ne doit s'être produite et on a alors recueilli toute l'activité.

Dosage du polonium en présence de nickel ou de cuivre. — L'attaque par NO^3H est moins rapide. Il faut la prolonger jusqu'à décoloration totale des globules

huileux noirâtres qui surnagent l'acide. Il ne reste pas de soufre. Le dépôt sur lame se fait aisément.

Comparaison de l'entraînement du polonium en milieu sodique par le sulfure de bismuth et la bismuthi-carbodithio-diméthylammine. — On prépare une solution glycinée d'hydrate de bismuth dans la soude 2N. On prépare deux solutions de soude 3,5N contenant, l'une Na_2S , en quantité telle que 5 cm^3 correspondent à 1 cm^3 de solution bismuthique ; l'autre $(\text{CH}_3)_2\text{NCSSNa}$, en quantité équimoléculaire. On réalise les deux expériences suivantes :

I. — 1 cm^3 sol. Bi + Po + 5 cm^3 solution Na_2S . — Après une minute, on centrifuge rapidement et on décante. Activité du précipité centrifugé : 55 % de l'activité totale.

II. — 1 cm^3 sol Bi + Po + 5 cm^3 sol. thiosulfo. — Après une minute, on centrifuge et décante. Le liquide surnageant est inactif. Activité du précipité 99 % de l'activité totale. L'entraînement est également total avec le cobalt, le nickel ou le cuivre.

Nous savons (v. p. 16) que le polonium est soluble, en milieu sodique glyciné. Nous sommes donc assurés qu'il s'est formé ici un sel de polonium insoluble. Nous avons vu d'ailleurs (p. 19) que ce sel de polonium précipite en milieu aqueux neutre, même sans addition d'entraîneur, et qu'après l'avoir recueilli par centrifugation on peut le dissoudre dans le chloroforme. Nous devons donc nous attendre, en recueillant le précipité de complexe bismuthique actif et en le dissolvant dans le chloroforme, à y dissoudre également toute l'activité, sans résidu. C'est en effet ce qui a lieu. Cette solution chloroformique, filtrée à deux ou trois reprises, n'abandonne pas de produit actif sur le filtre.

Adsorption du polonium en milieu neutre par un support inerte, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme. — Il était bon de s'assurer que l'hydroxyde de polonium *seul* ne pourrait se comporter ainsi : il fallait pour cela chercher une substance organique suffisamment inerte, soluble dans les acides, insoluble dans l'eau en milieu neutre, mais soluble alors dans le chloroforme. La quinine remplit ces conditions.

Dans une première expérience 0 gr. 50 de chlorhydrate basique de quinine sont dissous en 20 cm^3 d'eau et la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. On ajoute une quantité connue de polonium, on agite, puis on neutralise par addition d'ammoniaque (sans excès). On ajoute de l'eau pour fluidifier la masse, et du chloroforme ; on agite et on décante le chloroforme. Il n'a entraîné qu'une minime partie de l'activité, qui, de plus, si on filtre, est entièrement arrêtée.

Dans une deuxième expérience, après neutralisation, on essore le précipité de quinine, et on le sèche à l'étuve. On constate qu'il a entraîné la presque totalité du polonium. Ce précipité actif est dissous dans le chloroforme, et on fait passer deux fois la solution à travers un petit filtre, qu'on lave ensuite au chloroforme. Ces liquides chloroformiques filtrés sont évaporés à sec, la quinine redissoute dans l'acide chlorhydrique dilué, et on effectue un dépôt du polonium sur argent ; Activité entraînée dans le chloroforme 10 gr./sec. L'activité restée fixée sur le

filtre, évaluée directement (ce qui correspond à une perte importante, par absorption d'une partie du rayonnement) est impossible à mesurer, avec un poids de 4 kilogrammes, au quartz piezo-electrique, ce qui correspond à une activité > 1.000 gr./sec. Le filtre a donc retenu plus de 99 % de l'activité du précipité.

Nous sommes donc maintenant certains de l'insolubilité pratiquement totale de l'hydroxyde de polonium dans le chloroforme, même quand on provoque son adsorption sur un support et qu'on dissout ensuite ce dernier dans le chloroforme.

Dans le cas du polonium entraîné par un précipité de métalli-carbodithiodialcoylamine, nous venons de voir au contraire que la totalité de l'activité passait en solution chloroformique. Il en est ainsi avec les complexes de Bi^{III} , Co^{III} , Cu^{II} , Ni^{II} . La valence du métal entraîneur n'intervient donc pas. Si ensuite nous laissons s'évaporer le chloroforme de ces solutions, nous allons obtenir des cristaux, dans lesquels nous pourrions étudier la répartition du polonium.

Répartition du polonium dans les cristaux. — *Méthode d'étude de la répartition.* — Pour étudier la distribution du polonium à l'intérieur des cristaux, la méthode de choix, eût été de faire une coupe et d'explorer la section directement. Comme ces cristaux sont trop fragiles pour être sciés, on ne pouvait que tenter de les sectionner par clivage. C'était possible pour les gros cristaux de bismuthi-carbodithio-diméthylamine mais pas pour les autres, qui se fragmentaient toujours en très petits morceaux. D'ailleurs l'exploration directe d'une tranche du cristal est très difficile. On peut songer à masquer la surface par un écran percé d'une fenêtre qu'on déplacerait, et à mesurer successivement l'activité de la région démasquée à l'aide d'un appareil à ionisation ; mais il faudrait mettre en jeu des activités très grandes pour que la méthode conservât quelque sensibilité, et dans ce cas il serait très difficile d'éviter de souiller la section en touchant successivement un point très actif, puis un point peu actif.

C'est en vain que d'autre part j'ai tenté de compter les rayons α émis par la portion démasquée, au moyen de la méthode des scintillations. J'y ai renoncé devant la difficulté de ces mesures.

Enfin j'ai essayé en appliquant la section du cristal contre une plaque photographique, et en maintenant longtemps en pose, d'obtenir une image directe qu'on eût pu explorer ensuite par une méthode spectrophotométrique. Mais je n'ai pu réussir à régler uniformément la pression du cristal sur la gélatine sensible en tous les points où il est en contact avec elle. De sorte que l'impression se produisait non seulement au niveau des régions riches en polonium, mais aussi et surtout en tous les points où la pression était la plus forte. Dans ces conditions aucune mesure précise n'était possible.

Devant ces difficultés j'ai eu recours à une méthode plus pratique, mais moins rigoureuse, qui consiste à procéder à des épuisements fractionnés successifs, au moyen de petites quantités de chloroforme, qu'on décante chaque fois rapidement, après y avoir agité les cristaux pendant une ou deux secondes. Chaque solution partielle ainsi obtenue est évaporée, le produit dissous pesé, et le polonium qu'elle contient est dosé.

Cette technique est imparfaite : pour qu'elle fournisse des résultats rigoureux il faudrait qu'on pût l'appliquer à une face cristalline indéfinie, qu'on dissoudrait régulièrement par immersion dans le solvant. Tandis qu'en plongeant la totalité du cristal dans le liquide, on dissout les sommets et les arêtes beaucoup plus rapidement que les faces, les vitesses de dissolution en chaque point du cristal étant inversement proportionnelles au rayon de courbure. D'où il résulte que, à mesure que la dissolution se poursuit les angles s'émoussent de plus en plus (32). Il faudra donc tenir compte, dans l'interprétation des résultats, de cette dissymétrie entre la croissance du cristal lors de l'évaporation de la solution mère chloroformique, et la dissolution ultérieure du même cristal dans le chloroforme.

Du point de vue qui nous intéresse, la conséquence en est que, même si la répartition du polonium est rigoureusement superficielle, on n'obtiendra jamais une courbe de répartition tout à fait discontinue ; et que, d'une manière plus générale, la répartition semblera toujours un peu moins superficielle qu'elle n'est en réalité. Dans le cas où nous constaterons une répartition du polonium *très rapidement décroissante* de la périphérie à l'intérieur, et où le centre du cristal sera sensiblement inactif, nous devons donc conclure à *l'absence totale de syncristallisation*.

Obtention des cristaux. — On a laissé évaporer à sec la solution chloroformique, de telle façon que le polonium se trouve forcément déposé sur les cristaux, comme résidu final, s'il ne s'est pas réparti à l'intérieur. Dans le cas d'une syncristallisation réelle, plus ou moins parfaite, on devra donc trouver le polonium réparti dans la totalité du cristal (avec toutefois possibilité de concentration plus grande à la périphérie qu'au centre). Dans le cas au contraire où il n'y a pas syncristallisation, on obtiendra des cristaux ne contenant pas du tout d'activité à l'intérieur, mais recouverts d'une mince couche de polonium, qui se sera déposée à la fin de l'évaporation de la solution.

Bismuthicarbodithiodiméthylamine (Bi^{III}). — Petits cristaux jaunes transparents, durs, sans chloroforme de cristallisation. Solubilité peu élevée, de sorte qu'il est aisé de ne dissoudre que la partie superficielle par agitation dans très peu de chloroforme.

Le précipité initial montre une répartition homogène (fig. 5) :

Dans chaque épuisement partiel		Somme des quantités dissoutes	
Sel de Bi^{III} dissous (gr.)	Po dissous (gr./sec.)	Bi	Po
0,0174	3,01	0,0174	3,01
0,0490	6,23	0,0664	9,24
0,0404	4,42	0,1068	13,66
0,0606	1,75	0,1674	15,41
0,0481	2,76	0,2155	18,17
0,0762	4,50	0,2917	22,67
0,1496	8,77	0,4413	31,44

Tandis qu'après une seule cristallisation, en petits cristaux, le début de la dissolution s'effectue comme suit (fig. 6) :

Epuisements partiels		Somme des quantités dissoutes	
Sel de Bi ^{III} dissous	Po dissous	Bi	Po
0,146	17,4	0,146	17,4
0,120	3,2	0,266	20,6
0,063	1,3	0,329	21,9

Bismuthi-carbodithio-diéthylamine (Bi^{III}). — Gros cristaux à faces rectangulaires, friables, contenant du chloroforme de cristallisation. Ils sont jaunes-transparents, quand ils viennent de se former, ils deviennent en quelques instants opaques, par perte de chloroforme (par simple exposition à l'air à la température du laboratoire).

Dissolution de gros cristaux de quelques millimètres de côté formés lentement (une semaine) (fig. 7).

Epuisements partiels		Somme des quantités dissoutes		Pourcentage dissous	
Sel de Bi ^{III} dissous	Po dissous gr./sec.	Bi	Po	Bi %	Po %
0,0878	15,3	0,0878	15,3	21,0	47,7
0,0375	14,0	0,1353	29,3	30,0	90,7
0,0794	1,6	0,2047	30,9	48,9	95,7
0,2134	1,4	0,4181	32,3	100,0	100,0

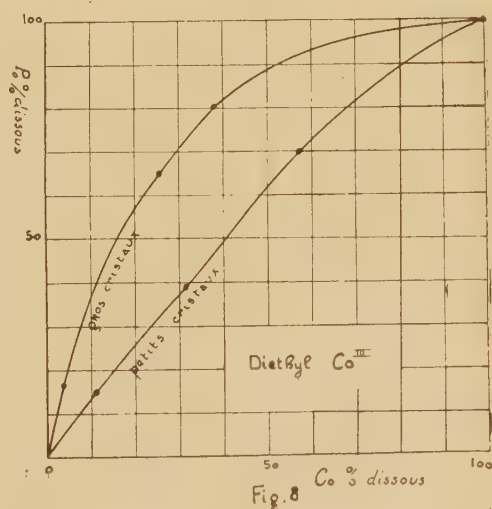
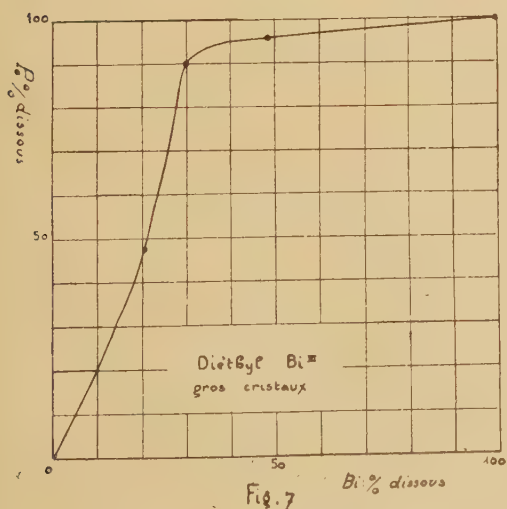
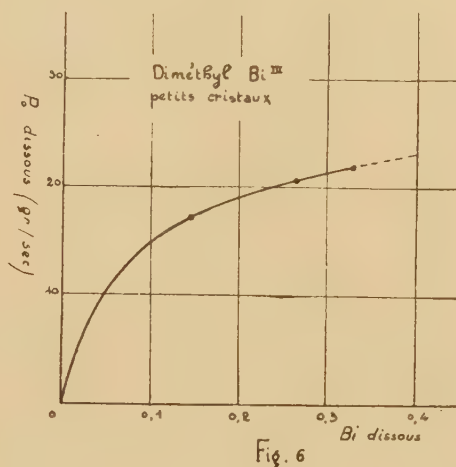
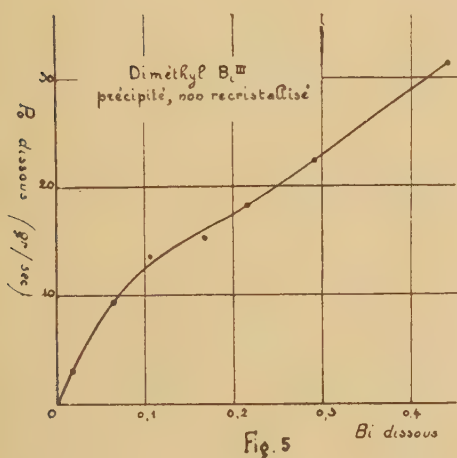
Cobalti-carbodithio-diéthylamine (Co^{III}). — Elle forme moins facilement de gros cristaux que les complexes de bismuth. En 24 heures on obtient de très petits cristaux, de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur et de un millimètre environ de diamètre maximum. En une semaine on a des cristaux de un à deux millimètres de côté sur toutes les faces. Les cristaux sont friables, vert sombre transparent. Ils contiennent du chloroforme de cristallisation, qu'ils perdent à l'air en devenant opaques.

Dissolution des petits cristaux (fig. 8) :

Epuisements partiels		Somme des quantités dissoutes		Pourcentage dissous	
Sel de Co ^{III} dissous	Po dissous	Co	Po	Co %	Po %
0,0763	43,7	0,0763	43,7	11,6	15,5
0,1460	66,4	0,2223	110,1	32,2	39,0
0,1752	89,1	0,3975	199,1	57,7	70,6
0,2922	82,9	0,6897	282,0	100,0	100,0

Dissolution des gros cristaux (fig. 8) :

Epuisements partiels		Somme des quantités dissoutes		Pourcentage dissous	
Sel de Co^{III} dissous	Po dissous	Co	Po	Co %	Po %
0,0416	5,4	0,0416	5,4	3,7	17,0
0,0690	15,7	0,0806	21,1	25,9	65,3
0,0389	4,9	0,1195	26,0	38,4	80,7
0,1915	6,3	0,3110	32,3	100,0	100,0



Nickello-carbodithio-diéthylamine (Ni^{II}). — Très soluble dans le chloroforme, elle forme d'emblée, par évaporation rapide (24 heures) de volumineux cristaux (quelques millimètres de côté) verts, presque noirs. Leur épuisement par de petites quantités de chloroforme est rendu difficile par le fait qu'ils sont moins denses que le solvant, et flottent à la surface. On est donc gêné pour décanter et il faut s'aider d'un filtre, ce qui oblige à souiller la solution chloroformique qu'on décante, d'un peu de la solution précédente qui imprègne encore le filtre. Cela tend à diminuer la courbure de la courbe de dissolution, et il est plus saisissant encore que malgré cette circonstance défavorable, elle accuse un tel écart entre l'activité centrale et l'activité superficielle.

Dissolution des gros cristaux (fig. 9) :

Epuisements partiels		Somme des quantités dissoutes		Pourcentage dissous	
Sel de Ni dissous	Po dissous	Ni	Po	Ni %	Po %
0,0328	32,9	0,0328	32,9	4,07	60,4
0,0721	13,8	0,1049	46,7	13,0	86,4
0,0261	5,3	0,1310	52,0	16,3	96,0
0,0246	1,6	0,1554	53,6	19,3	98,9
0,6498	0,6	0,8054	54,2	100,0	100,0

Cupri-carbodithio-diéthylamine (Cu^{II}). — J'ai signalé précédemment l'instabilité des solutions de ce composé. On ne peut l'obtenir en gros cristaux qu'en plusieurs jours, et une partie se détruit en formant un précipité jaune peu soluble. Un seul échantillon de beaux cristaux propres contenant du polonium a pu être préparé ; par malheur la mesure de l'activité de la portion centrale de ces cristaux a été empêchée par un accident survenu au cours des manipulations, et par la suite je n'ai pu obtenir à nouveau de gros cristaux, en une seule cristallisation, comme il est nécessaire.

C'est donc seulement *le début* de la dissolution qui a été étudié :

Epuisements partiels		Somme des quantités dissoutes	
Sel de Cu^{II} dissous	Po dissous	Cu	Po
0,0213	244	0,0213	244
0,0183	147,4	0,0396	391,4
0,0491	69,3	0,0887	460,7
0,0647	29,6	0,1534	490,3
0,1536	43,1	0,3070	533,4
environ 0,50	?	?	?

La pente de la courbe est rapidement décroissante, et semble avoir une allure voisine de celle du sel de nickel.

Interprétation et discussion de ces résultats. — Il ressort clairement des résultats précédents que le complexe de polonium ne syncristallise pas avec celui de Ni^{II} (ni avec celui de Cu^{II}). Dans le cas de Bi^{III} la répartition, homogène dans le précipité initial, devient surtout superficielle dans les petits cristaux. Dans les gros, la concentration est très rapidement décroissante, de l'extérieur à l'intérieur. Toutefois il reste sans aucun doute du polonium jusque dans la région centrale.

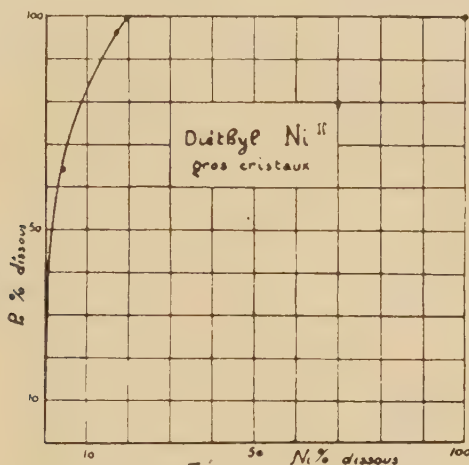


Fig. 9

Dans le cas enfin du complexe de Co^{III} , la répartition est tout à fait homogène, même après recristallisation en petits cristaux. Dans les gros cristaux, formés avec une très grande lenteur, on observe une décroissance de la teneur en polonium, de l'extérieur à l'intérieur, mais elle est légère et le centre est encore riche en produit actif.

On peut donc conclure que la polono-carbodithio-diéthylamine syncristallise avec le complexe de Co^{III} et semble isomorphe avec lui. La formule à lui attribuer est donc :



dans laquelle le polonium a la valence III et la coordinence 6.

Les propriétés du complexe de polonium ne dépendent pas du métal entraîné. — On pourrait se demander si le complexe de polonium ne jouit pas de cette propriété de syncristalliser avec celui de Co^{III} uniquement parce qu'entraîné par lui dans sa formation et sa précipitation, il a pris à ce contact une structure analogue à la sienne. Il importe donc de savoir si, formé en présence d'un autre métal, de valence différente, Ni^{II} par exemple, il restera néanmoins apte à syncristalliser encore avec le complexe de Co^{III} .

Pour le voir j'ai préparé un échantillon du complexe de Co^{III} *sans polonium* ; et un échantillon de celui de Ni^{II} *avec polonium*. Tous deux ont été dissous dans

le chloroforme, les solutions mélangées, et on a abandonné à très lente évaporation (plusieurs semaines). Les cristaux de l'un et l'autre complexe étant de couleur très voisine, il est assez difficile de les distinguer et de les séparer à la pince. Il est préférable d'utiliser la curieuse propriété suivante : si on recouvre le cristallisateur d'un verre de montre, pour ralentir l'évaporation, une grande partie du produit grimpe le long des parois. Quand tout le chloroforme est évaporé, on trouve les parois tapissées d'une croûte de cristaux de complexes de Ni^{II} et Co^{III} mêlés, tandis que dans le fond il ne reste que de gros cristaux noirs de celui de Ni^{II} , purs de Co^{III} , ainsi que le montre leur analyse. Le complexe de Co^{III} a donc en totalité grimpé le long des parois, ainsi qu'une partie de celui de Ni^{II} , tandis que le reste de ce dernier cristallisait pur au fond.

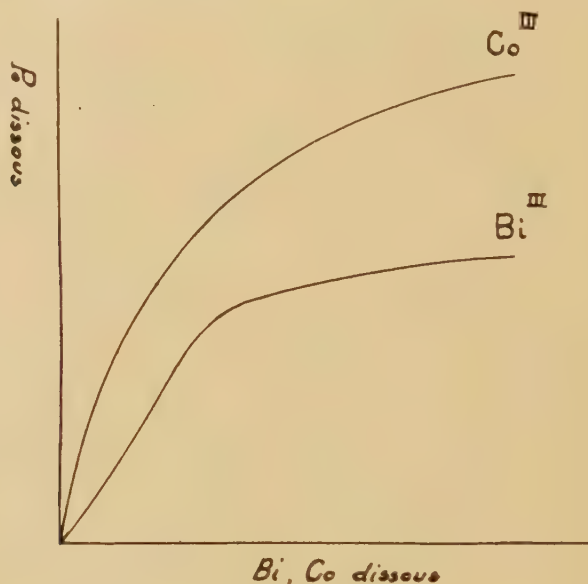


Fig. 10.

Le dosage du polonium effectué dans ces cristaux de complexe de Ni^{II} , ainsi que dans le mélange de celui de Co^{III} et de celui de Ni^{II} , montre que 94 % de l'activité associée au complexe de Ni^{II} est passée dans celui de Co^{III} . Encore les 6 % restant attachés aux cristaux du dérivé en Ni^{II} , sont-ils répartis uniquement à la surface.

Ainsi donc, c'est bien encore le dérivé en Po^{III} qui s'est formé, même en présence d'un grand excès de Ni^{II} . Il est prouvé que seule la double insolubilité des deux corps est la condition de l'entraînement, et que l'identité de leurs formules n'est pas indispensable (voir ci-dessous p. 28).

Une expérience analogue a été tentée à partir du complexe de Bi^{III} polonisé et de celui de Co^{III} , sans polonium. Dans ce cas on obtient, après évaporation lente (une à deux semaines), de gros cristaux distincts, les uns jaunes, les autres

vert sombre. On les a séparés, et nettoyés avec soin et la répartition du polonium à l'intérieur de deux lots de poids égaux de chacun d'eux a donné les résultats suivants :

Polonium contenu dans les cristaux de dérivé en Bi ^{III}	32,3 = 38 %
» » » » » Co ^{III}	51,8 = 62 %

Les courbes de répartition à l'intérieur de ces cristaux montrent de plus (fig. 10) que le centre des cristaux en Co^{III} est plus actif que celui des cristaux en Bi^{III} . Il en résulte qu'ici également le complexe de Po^{III} , est passé du complexe auquel il était associé dans celui de cobalt. Mais il s'est effectué ici un partage bien moins inégal, ce qui s'accorde avec le fait que, tout en ne syncrystallisant pas, les complexes de Co^{III} et Bi^{III} ont même formule chimique, et ne diffèrent que par leur forme cristalline (et le nombre de molécules de chloroforme de cristallisation). Il semble donc que ce complexe de Po^{III} puisse prendre l'une et l'autre de ces deux formes, avec une préférence pour celle du dérivé cobaltique. Quoi qu'il en soit la trivalence du polonium dans le complexe se trouve confirmée par ces deux expériences.

Stabilité du complexe de polonium. — On sait que, dans différentes conditions, les métalli-carbodithio-ammines peuvent subir une décomposition partielle. Si la même chose se produit pour le complexe de polonium, dans ses solutions chloroformiques, au cours des cristallisations, il pourrait y avoir précipitation de composés du polonium insolubles dans le chloroforme, qui resteraient accumulé entre les cristaux et se déposeraient à leur surface à la fin de l'évaporation. L'activité superficielle en serait donc augmentée.

Pour savoir si cette cause d'erreur intervenait on a préparé une solution de complexe de Co^{III} active, et on a placé dans le fond du récipient qui la contenait une plaque photographique, couche sensible tournée vers le haut. Après 24 heures de pose on aperçoit au développement de petits centres actifs d'où partent une multitude de trajets de particules α . Ces « groupements d'atomes » (26) sont probablement constitués par du sulfure de polonium précipité, ou un autre produit de décomposition insoluble.

Dans ce cas il importe de savoir s'il s'agit de quelques rares particules, provenant de toute la masse de la solution ou au contraire de très nombreux grains en suspension en chaque point du liquide, et dont seuls ceux qui seraient contenus dans la tranche de liquide en contact avec la plaque auraient impressionné celle-ci.

Pour le voir, on dispose au-dessus de la plaque, à 0 mm. 5 de distance, une lamelle plane horizontale. Le liquide se trouve encore en contact libre avec la plaque, en dessous de la lamelle, mais la chute du précipité, s'il provient de la totalité du liquide, ne peut atteindre la plaque que dans la région non protégée par la lamelle. Or, au développement, on n'a d'impressions de groupements *qu' autour* de la lamelle, et aucun groupement sous son emplacement, dont le profil apparaît en blanc sur le fond piqué d'étoiles noires. La preuve est donc faite qu'il s'agissait d'un précipité insignifiant, tombé de toute la hauteur de la solution

et non d'une association de la majeure partie du complexe en petits grains colloïdaux dispersés en tous les points du liquide.

Pour s'assurer que ce précipité n'affectait qu'une portion peu importante du produit actif, on a filtré successivement, un grand nombre de fois, des solutions actives des divers complexes (Bi^{III} , Co^{III} , Cu^{II}). Après cinq à dix filtrations, sur filtre très fin, aucune portion appréciable de l'activité n'est retenue. Le complexe peut donc être considéré comme stable dans ces conditions, l'extrême sensibilité de la méthode photographique permettant seule de déceler une légère décomposition.

Dissimulation du polonium. — Comme on pouvait s'y attendre, une lame d'argent, proménée dans la solution chloroformique de complexe de Co^{III} active pendant quelques heures, ne récolte pas de polonium. C'est seulement si on la laisse séjourner dans la solution, en flacon bouché, pendant plusieurs semaines, qu'elle s'active un peu (0,54 U. E. S. sur 10 U. E. S. contenues dans la solution, soit 5 %). Mais on constate alors que la lame est noircie sur toute sa surface, par suite de formation de sulfure d'argent. C'est donc qu'au contact de l'argent le complexe de cobalt s'est décomposé. Il n'y a rien de surprenant alors à ce qu'une partie de celui de polonium ait suivi le même sort. Et le dépôt de polonium s'explique tout naturellement.

Conclusion. — Nous sommes ainsi amenés à conclure à l'existence indépendante de polono-carbodithio-dialcoylammînes, dans lesquelles le polonium à la valence III et la coordinence 6, et qui sont des dérivés stables, non-électrolytes, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme. Il importe toutefois de remarquer que des changements brusques de valence se produisent, chez beaucoup de métaux, au moment de la formation de ces métalli-carbodithioammînes. Il faut donc se garder de conclure de la valence III du polonium dans le complexe, à la valence III du polonium en solution chlorhydrique, avant la réaction.

CHAPITRE II

SUR L'EXISTENCE D'UN POLONIHEXACHLORURE D'AMMONIUM

Homologue inférieur du tellure, le polonium doit pouvoir fournir des sels de formule $[\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}^6] \text{K}^2$ et $[\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$, chloropoloniates, ou mieux *polonihexachlorures*, isomorphes des autres sels de type général $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}^6] \text{K}^2$, cristallisant en octaèdres cubiques, qui diffèrent entre eux par le métal central (Pb^{IV} , Pt^{IV} , Ir^{IV} , Te^{IV} , Sn^{IV} , Se^{IV} , Ge^{IV} , Ti^{IV} , Si^{IV}).

J'ai seulement cherché à mettre en évidence le sel hypothétique de polonium par isomorphisme avec les sels ayant pour centre Te^{IV} , Pb^{IV} , Sn^{IV} et Pt^{IV} , parce que tous les quatre sont situés, dans le tableau de Mendeleef, autour du polonium et à des distances du même ordre, dans des directions différentes, Sn et Pt en diagonale, Te deux cases au dessus, Pb deux cases à gauche.

On ne pouvait guère utiliser une méthode du genre de celle employée au chapitre précédent qui eût consisté à produire, dans des conditions où $[\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}^6]$ pût exister, une lente cristallisation, en gros individus, de chacun des complexes de ces quatre métaux, pour étudier ensuite la répartition du polonium à l'intérieur de ces cristaux. En effet ces complexes forment toujours de petits cristaux, surtout en liqueur très chlorhydrique, où on est obligé de se maintenir pour éviter toute hydrolyse du polonium. D'autre part il fallait que l'étude du comportement du polonium en présence de chaque complexe fût faite dans des conditions aussi identiques que possible, dans les quatre cas. Il me fallait donc choisir un procédé de préparation des cristaux de $[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{Cl}^6](\text{NH}_4)^2$, $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}^6](\text{NH}_4)^2$, $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}^6](\text{NH}_4)^2$, $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}^6](\text{NH}_4)^2$, applicable aux quatre, simple et rapide, qui permit d'opérer sur quelques décigrammes de matière seulement. Je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

On prépare une solution, dans l'acide chlorhydrique concentré, de tétrachlorure du métal, et on la sature de chlore gazeux. On se trouve alors en présence d'une solution très fortement chlorhydrique de $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}^6] \text{H}^2$. Si on y mêle une solution aqueuse de NH_4Cl , on obtient un précipité de $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$, mais on a diminué notablement l'acidité du liquide. Or les complexes de Pb, Sn, Te, sont beaucoup plus solubles dans l'acide chlorhydrique dilué que dans l'acide concentré, ce qui fait que la plus grande partie du sel formé reste en solution, ou même la totalité. Pour y remédier, le mieux est d'employer de l'ammoniaque

concentré au lieu d'une solution aqueuse de chlorhydrate. La chute de chaque goutte d'ammoniaque dans le liquide provoque un échauffement rapide. On agite et le précipité de chlorosel cristallise aussitôt. Il suffit de centrifuger quelques secondes pour le rassembler au fond du tube en un culot facile à séparer de l'eau-mère par décantation.

Si avant l'addition d'ammoniaque on a ajouté du chlorure de polonium au liquide, il a pu se former Po Cl^4 , et les conditions semblent favorables à l'existence de $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ qui pourra syncristalliser avec le sel qui précipite. L'expérience montre qu'en effet les cristaux contiennent alors du polonium inclus.

Or, dans les conditions d'acidité où nous nous trouvons (HCl 9 N à 10 N), une adsorption de l'ion polonium normal par les microcristaux serait inattendue. Brennen (12) a montré que le chlorure d'argent n'adsorbait pas de polonium au-dessus d'une acidité HCl 5 N. J'ai moi-même vérifié que si, en milieu HCl 10 N on précipite du chlorure de plomb en présence de polonium, aucune trace dosable du radioélément n'est entraînée. Nous avons donc le droit, devant l'entraînement du polonium, par nos chlorosels, de conclure que très probablement le radiciellement est entré dans une combinaison nouvelle, qui modifie ses propriétés ordinaires.

On peut faire toutefois une objection au procédé décrit ci-dessous : c'est qu'en versant de l'ammoniaque dans la solution chlorhydrique de l'acide complexe, on va provoquer une neutralisation locale momentanée de l'acidité, à la surface du liquide. En cette région, pendant un court instant, le polonium ne pourrait-il pas s'hydrolyser, précipiter, et se laisser englober, sous forme d'hydroxyde insoluble, par les cristaux du chlorosel du métal entraîneur, qui se forment sur place au même moment ? Pour savoir s'il y avait là une cause d'erreur, j'ai comparé, dans le cas de $[\text{Pt}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$, l'entraînement du polonium par le complexe précipité au moyen d'ammoniaque et au moyen d'une solution de chlorhydrate. L'entraînement n'a pas été modifié (voir p. 54). L'objection se trouvant levée, j'ai pu employer le procédé à l'ammoniaque, seul pratique pour les raisons énoncées ci-dessous. Il est probable que si une hydrolyse passagère du polonium s'effectuait localement au moment où l'ammoniaque se combine à l'acide, elle serait aussitôt supprimée par l'afflux d'acide résultant du remous du liquide, d'autant qu'une concentration en HCl N suffit à redissoudre tout l'hydroxyde, et que l'ensemble du liquide a une concentration de 9 N à 10 N. Le seul inconvénient réel de la méthode est qu'il n'est pas possible, au moment où on vient de verser l'ammoniaque, d'agiter parfaitement le liquide avant que la cristallisation ne commence. Si, comme c'est le cas le plus fréquent, on emploie très peu d'ammoniaque, il y a toujours, immédiatement en dessous de la surface, assez d'ions $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}^6]^-$ pour capter tous les ions $(\text{NH}_4)^+$. Si on n'a pas agité assez rapidement, la cristallisation du complexe peut donc s'effectuer totalement dans cette partie supérieure de la solution, en présence seulement du polonium qu'elle contient, c'est-à-dire du quart ou de la moitié du polonium total. On doit donc agiter rapidement, après l'addition de chaque goutte d'ammoniaque. Mais, quelques précautions qu'on prenne, les résultats, pour cette raison, restent toujours un peu imprécis. C'est ce qui expliquera l'écart des points représentatifs aux courbes de cristallisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique générale de la cristallisation. — Pour que les résultats fussent tous comparables, chaque expérience a été conduite de la façon suivante :

Dans un tube à centrifugation cylindro-conique, on mesure 5 cm³ de solution chlorhydrique chlorée de $[M^{IV} Cl^6] H^2$. On y ajoute une goutte de solution chlorhydrique de polonium. On agite en retournant le tube. On verse une à dix gouttes d'ammoniaque concentrée, en agitant rapidement après chaque goutte ajoutée. On laisse reposer une minute. On centrifuge une demi-minute (à 1.000 ou 2.000 tours, simplement). On verse la totalité de l'eau-mère dans un petit cristallisateur. On met en suspension le culot de centrifugation dans l'acide chlorhydrique dilué ($\frac{1}{10}$), et on verse dans un deuxième cristallisateur. Dans chacun des deux vases on dose le polonium et l'autre métal, et on calcule les rapports

$$\frac{\text{Polonium des cristaux}}{\text{Polonium de l'eau-mère}} \quad \text{et} \quad \frac{\text{Métal des cristaux}}{\text{Métal de l'eau mère}}$$

La précision des résultats n'est pas assez grande pour qu'on doive tenir compte de la goutte d'eau-mère qui reste adhérente aux parois du tube et au culot de centrifugation.

Remarque. — Il est nécessaire de bien remarquer qu'en opérant ainsi, on n'étudie pas l'équilibre entre la phase cristalline du complexe polonisé et sa solution saturée dans l'acide chlorhydrique. On est en effet en présence d'une très faible quantité d'ions $(NH^4)^+$ et d'une très grande quantité d'ions $[M^{IV} Cl^6] = II$ y a donc équilibre entre les complexes cristallisés $[M^{IV} Cl^6] (NH^4)^2$ et $[Po^{IV} Cl^6] (NH^4)^2$, d'une part, et d'autre part la solution chlorhydrique de $[M^{IV} Cl^6] H^2$, $[Po^{IV} Cl^6] H^2$, avec en plus des traces seulement des sels d'ammonium dissous. Les courbes représentatives ne sont donc pas assimilables à des diagrammes de cristallisation ordinaires.

Entraînement par le plombihexachlorure d'ammonium. — a) *Préparation de la solution chlorhydrique de $[Pb^{IV} Cl^6] H^2$.* — Du chlorure de plomb finement pulvérisé est mis en suspension dans HCl concentré. On fait barbotter du chlore à refus pendant quelques heures, en agitant fréquemment. Le liquide devient jaune d'or, en même temps qu'une partie du chlorure de plomb se dissout. Il doit en rester un excès (sinon on en ajoute). On peut plus commodément encore partir de l'oxyde puce PbO^2 qui versé en excès dans HCl concentré, s'y dissout en partie à l'état de $PbCl^4$ tandis qu'avec dégagement de chlore le reste passe à l'état de $PbCl^2$ qui précipite. On chauffe légèrement jusqu'à disparition de PbO^2 ; on fait ensuite passer à froid Cl^2 à refus. Dans l'un ou l'autre cas, à la fin de l'opération, on laisse reposer plusieurs heures, on décante et on conserve en flacon bouché, pour éviter le départ du chlore. Cette solution se conserve longtemps. (Sa lente altération produit au bout de quelques semaines du chlorure de plomb

bien cristallisé qui tombe au fond du flacon). Elle est prête à être utilisée. On peut vérifier que par addition d'ammoniaque, elle donne un précipité qui au microscope apparaît formé de petits octaèdres cubiques, isotropes en lumière polarisée, et qui doivent être exempts de cristaux anisotropes.

b) *Dosage du polonium*. — Comme nous le verrons plus loin, le polonium est totalement dissimulé dans la solution chlorhydrique chlorée concentrée, en présence du complexe étranger isomorphe. On ne peut donc directement le déposer sur une lame d'argent. Il faut d'abord éliminer le chlore. Or si on se contente d'évaporer à sec au bain-marie, puis de reprendre par $\text{HCl } \frac{1}{10}$, et de répéter l'opération jusqu'à ce que le liquide chlorhydrique soit incolore (absence de PbCl_4 , et par suite de chlore libre), on ne peut empêcher qu'une petite partie du polonium se soit incorporée aux cristaux de PbCl_2 qui se sont formés à la fin de ces évaporations, en présence de très peu d'eau-mère. Pour récupérer ce polonium il faudrait redissoudre la totalité du chlorure de plomb dans l'eau chaude, puis faire refroidir, séparer le chlorure de plomb cristallisé — inactif cette fois — et doser le polonium dans un volume d'eau énorme, ce qui serait impossible. De sorte que malgré la perte de polonium qu'elle impose, la méthode par évaporations et reprises par HCl a été utilisée dans les premières mesures (I et II). Dans le liquide peu acide ($\text{HCl } \frac{1}{10}$) privé de chlore et de la plus grande partie du plomb, on faisait tourner une lame d'argent 24 heures et on mesurait l'activité de la lame.

Dans la suite cette méthode défectueuse a été remplacée par la méthode suivante à l'hydrazine : dans la solution jaune limpide on verse goutte à goutte une solution aqueuse concentrée d'hydrate d'hydrazine, jusqu'à ce que le liquide soit incolore. La réaction, très vive, dégage assez de chaleur pour augmenter la solubilité du chlorure de plomb et empêcher sa précipitation immédiate. On agite, on étend d'eau pour amener la concentration à $\text{HCl } N$ environ et on fait tourner une lame. Pour le précipité, on le dissout dans la quantité suffisante d' $\text{HCl } \frac{1}{2}$ et on continue comme ci-dessus. Cette méthode donne d'excellents résultats.

En ce qui concerne la mesure de l'activité de la lame, elle a été faite d'abord par dissolution dans très peu d' NO_3H concentré, addition de $\text{HCl } \frac{1}{10}$, centrifugation, décantation, lavage du culot avec $\text{HCl } \frac{1}{10}$ et centrifugation. Les liquides décantés, évaporés dans un verre de montre, donnent un résidu à peine sensible. On mesure l'activité déposée (expériences I à VI).

L'expérience VII a été faite par simple mesure directe de l'activité des deux faces de la lame d'argent, et addition. L'erreur due à la double mesure de l'activité des bords de la lame (Escher, 13, p. 11) est moins grande que l'erreur due à la légère adsorption du polonium par le chlorure d'argent, et surtout par l'adsorption d'une partie du rayonnement α par le mince résidu de chlorure d'argent qui est mêlé au polonium sur le verre de montre. Cette méthode est donc préférable. Elle a seule été employée dans toutes les mesures relatives aux sels autres que le plombihexachlorure.

Dosage du plomb. — Après dosage du polonium, on évapore à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine, tarée. On ajoute de l'acide sulfurique concentré. On chasse les sels ammoniacaux par calcination et on pèse $\text{SO}_4 \text{Pb}$.

Résultats. — On ne peut faire varier le rapport $\frac{\text{Pb eau-mère}}{\text{Pb cristaux}}$ que de 0 à 5. Au-dessus les résultats deviennent inconstants.

	Plomb (SO_4Pb)		Polonium		Pb cristaux	Po cristaux	Observations
	cristaux	eau-mère	cristaux	eau-mère	$\frac{\text{Pb}}{\text{eau-mère}}$	$\frac{\text{Po}}{\text{eau-mère}}$	
I.....	0,2531	0,0501	9,8	2,9	5,05	3,4	Méthode par évaporation repris par HCl pertes Po. 20 à 30 %.
II.....	0,5341	0,0836	7,5	5,1	6,4	1,5	
III.....	0,2125	0,1838	3,44	5,93	1,15	0,66	Méthode à l'hydrazine pas de pertes.
IV.....	0,2838	0,1048	12,96	6,25	2,75	2,08	
V.....	0,0824	0,2834	1,32	7,42	0,291	0,178	
VI.....	0,2153	0,1572	48,91	51,12	1,38	0,956	
VII.....	0,1947	0,1945	5,30	5,54	1,00	0,96	

Ces résultats sont représentés par la courbe (fig. 11, p. 52). Nous remarquons :

1° Que la répartition du polonium dans les cristaux et l'eau-mère est fonction régulière de la proportion de chloroplombate cristallisé.

2° Que la répartition du polonium est indépendante de la quantité totale de radioélément : des points placés l'un près de l'autre correspondent (III et VI) à un rapport de 1 à 10 dans la quantité de polonium mise en œuvre.

3° La courbe est d'abord sensiblement rectiligne, puis s'infléchit brusquement. Cela tient peut-être à ce que pour augmenter même très peu le rapport $\frac{\text{Pb cristaux}}{\text{Pb eau mère}}$ au delà de 5, il faut ajouter beaucoup d'ammoniaque. On neutralise alors de plus en plus la solution et les conditions deviennent très différentes. Il semble qu'il y ait destruction d'une partie du complexe de polonium et passage partiel en solution de celui qui avait accompagné les cristaux. Cette apparence de redissolution du polonium quand on ajoute beaucoup d'ammoniaque ne peut s'expliquer que si le polonium se trouve concentré surtout à l'extérieur des petits cristaux de $[\text{Pb}^{IV} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$.

C'est ce qu'on vérifie si on traite un lot de ces cristaux par des quantités successives très faibles d'acide chlorhydrique dilué, qui dissout le chloroplombate. Malheureusement cette opération ne peut être précise parce qu'aussitôt dissous dans l'acide, le complexe se dissocie partiellement en PbCl_2 , Cl_2 et NH_4Cl . On peut ralentir la destruction en employant de l'acide chlorhydrique dilué saturé de chlore, mais cela ne suffit pas à empêcher la dissociation. Il en résulte qu'après chaque épuisement du produit par un peu de solvant, suivi de centrifugation et décantation, on obtient un culot formé d'un mélange de PbCl_2 et de complexe

non dissous. De sorte que l'analyse du liquide décanté donne un déficit en plomb. Quoi qu'il en soit les résultats bruts d'une expérience sont les suivants :

1^{er} lavage Po : 131 gr./sec. SO⁴Pb : 0 gr. 0464

$$\frac{\text{Po}}{\text{SO}^4\text{Pb}} = 28,2 \cdot 10^2$$

(Pas de précipitation apparente de PbCl²)

2^{me} lavage Po : 170,2 SO⁴Pb : 0 gr. 0044

$$\frac{\text{Po}}{\text{SO}^4\text{Pb}} = 26,4 \cdot 10^2$$

(Précipitation visible de PbCl²).

3^{me} lavage Po : 23,2 SO⁴Pb : 0 gr. 0054

$$\frac{\text{Po}}{\text{SO}^4\text{Pb}} = 43 \cdot 10^2$$

(Précipitation massive Résidu de PbCl²).

Résidu en SO⁴Pb : 0,2874.

On pourrait voir une contradiction entre l'allure rectiligne du début de la courbe et cette répartition irrégulière du polonium dans les cristaux. Mais il convient de remarquer que lorsque l'addition d'une première goutte d'ammoniaque a provoqué la formation d'une certaine quantité de cristaux et qu'on en ajoute ensuite une deuxième, elle détermine la naissance de *nouveaux* petits cristaux et non pas le grossissement des précédents, déjà tombés au fond. Quelle que soit, par conséquent la quantité finale de sel cristallisé, c'est le nombre des cristaux qui varie, bien plus que leur volume, le précipité restant toujours microcristallin.

Entraînement par le tellurihexachlorure d'ammonium. — *Préparation de la solution chlorhydrique de [Te^{IV} Cl⁶] H².* — On pulvérise finement 10 grammes de tellure, qu'on place dans un grand ballon de 2 litres en pyrex, au fond duquel, près du métal, arrive un lent courant de chlore. On chauffe la région où se trouve le métal, tandis qu'on refroidit le col du ballon. Il y a réaction vive, avec production de fumées jaunes de TeCl⁴, qui se condensent sur le col, en cristaux jaune pâle, et de lourdes fumées brun rouge de TeCl², qui se condensent en un liquide épais brun foncé. Ce liquide recouvre rapidement le métal restant, et empêche sa chloruration ultérieure. Il faut donc incliner le ballon, de manière que le chlorure démasque le métal. Quand l'attaque ne fait plus de progrès, on laisse refroidir, on lave le ballon avec 50 cm³. d'acide chlorhydrique concentré, qui dissout rapidement TeCl⁴, en jaune verdâtre, et met en suspension TeCl² sous forme de poudre brune. On fait alors passer du chlore à refus dans la solution pour dissoudre et perchlorer TeCl². On laisse reposer et on décante.

Dosage du polonium. — On ne peut l'effectuer qu'après élimination totale du tellure, car ce métal se déposerait sur l'argent, en même temps que le polonium. Le moyen le plus sûr de précipiter totalement le tellure est de réduire son chlorure ; mais on sait (13) qu'en milieu peu acide le tellure réduit entraîne le polonium. Il en est de même en milieu très acide si la réduction est due à SnCl², ce qui est en accord avec la réduction du polonium seul dans les mêmes conditions (p. 20).

Au contraire le chlorhydrate d'hydrazine, en milieu fortement chlorhydrique, réduit encore le chlorure de tellure tandis qu'il ne réduit plus le chlorure de polonium (13). C'est donc à ce procédé que je me suis arrêté.

La solution chlorhydrique concentrée de chlorotellurate est additionnée d'eau distillée froide jusqu'à virage du jaune verdâtre à l'incolore, virage qui se produit brusquement. Si on a ajouté trop d'eau, on revient au virage par addition d'acide. On verse ensuite une solution concentrée de chlorhydrate d'hydrazine dans l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{5}$ jusqu'à début de brunissement (à 15°). A chaque addition un précipité blanc apparaît, qui se redissout par agitation. S'il persistait, il faudrait le dissoudre par addition d'HCl. La liqueur doit être encore limpide au moment où elle commence à brunir. On porte alors au bain-marie, et on maintient jusqu'à agglomération du précipité de tellure en masses noires grumeleuses, séparées d'un liquide limpide incolore. Si le liquide reste trouble, on rajoute de l'hydrazine. On laisse refroidir, on centrifuge quelques secondes pour rassembler le précipité, on décante, lave et décante de nouveau. Les liquides décantés (incolores) sont additionnés d'un volume d'eau égal et on y fait tourner une lame d'argent sur laquelle le polonium se dépose très bien.

Dosage du tellure. — Après dépôt du polonium sur l'argent, on essore le précipité de tellure en y joignant les traces de métal restées en suspension dans le liquide. On lave à l'eau longuement, puis à l'alcool et à l'éther. On sèche à l'étuve à 100°. On recueille le précipité dans un verre de montre taré et on le pèse. Malgré son manque apparent de précision (des traces de précipité restent adhérentes au filtre) ce procédé donne de meilleurs résultats, quand on opère sur de petites quantités de substances, que le procédé par dosage de TeO_2 , car il évite des pertes au cours des manipulations successives nécessaires.

Résultats. — La solubilité de $[\text{Te}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ dans l'acide chlorhydrique est bien plus grande que celle du sel de plomb. De plus le complexe se dissocie dès que l'acidité baisse. Il en résulte qu'on ne peut obtenir qu'une précipitation très faible de complexe cristallisé, et que la quantité d'ammoniaque nécessaire pour atteindre une valeur donnée de $\frac{\text{Te eau-mère}}{\text{Te cristaux}}$ est bien plus grande que pour le plomb. C'est ce qui explique le peu d'étendue du domaine exploré, et la chute rapide de la courbe (fig. 12).

De plus les deux dosages, de Po et de Te, sont ici très délicats et les chiffres obtenus certainement moins exacts que dans le cas du plomb.

	Te		Po		Te cristaux Te eau-mère	Po cristaux Po eau-mère
	cristaux	eau-mère	cristaux	eau-mère		
I.....	0,080	0,310	1,6	7,8	0,26	0,20
II.....	0,45	0,41	1,88	5,06	1,09	0,376
III.....	0,025	0,221	2,17	20,9	0,115	0,104
IV.....	0,144	0,424	3,00	11,9	0,34	0,25
V.....	0,093	0,391	2,64	9,8	0,24	0,27

Entraînement par le stannihexachlorure d'ammonium. — *Préparation de la solution chlorhydrique de $[\text{Sn}^{\text{IV}} \text{Cl}_6] \text{H}^2$.* — On met un excès de chlorure stanneux pulvérisé en suspension dans de l'acide chlorhydrique concentré. On fait passer un courant de chlore pendant une heure en agitant de temps en temps. La solution devient jaune pâle en même temps qu'une partie du chlorure se dissout. On laisse reposer 24 heures. On décante. Le liquide est prêt à être employé. Par addition d'ammoniaque il donne un précipité cristallin à peine coloré de $[\text{Sn}^{\text{IV}} \text{Cl}_6] (\text{NH}_4)^2$.

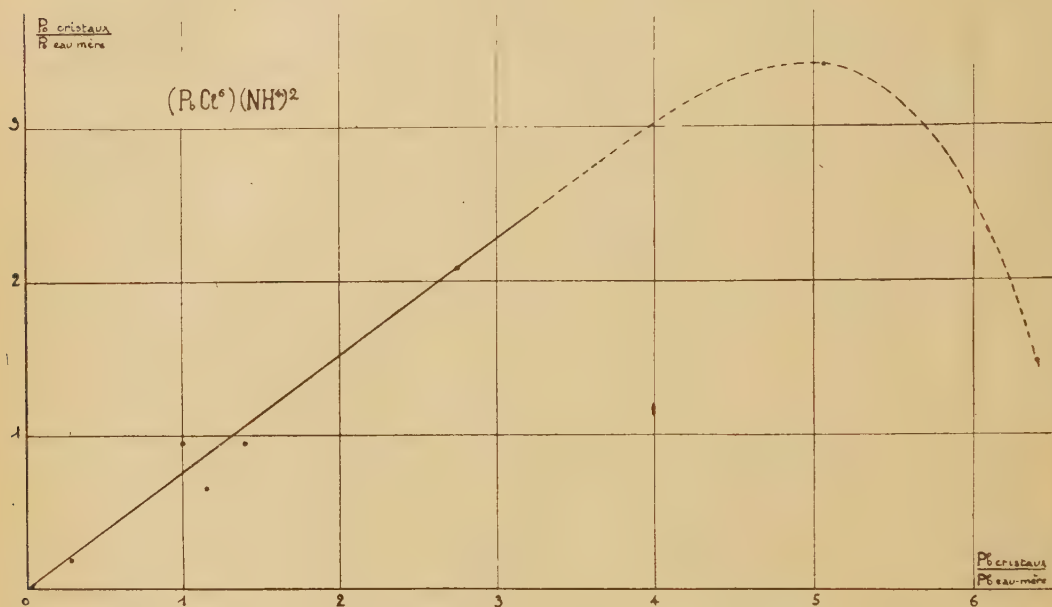


Fig. 11

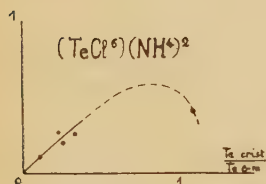


Fig. 12

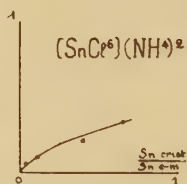


Fig. 13

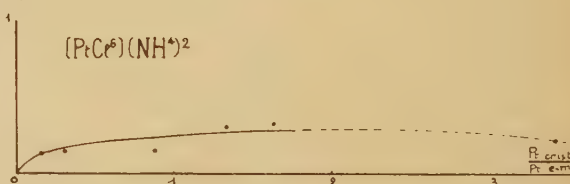


Fig. 14

Dosage du polonium. — Le complexe est très soluble dans l'acide chlorhydrique même dilué, stable seulement en milieu acide fort. Le dosage n'offre aucune difficulté. La solution chlorhydrique jaune est additionnée d'eau jusqu'à brusque décoloration. Il y a alors dissociation du complexe et disparition de l'excès de chlore. On fait tourner la lame d'argent 24 heures et le dépôt électrochimique du polonium s'effectue quantitativement sans que la présence de l'étain le gêne.

Dosage de l'étain. — Après dosage du polonium, la solution acide est neutralisée à l'hélianthine par addition d'ammoniaque. Pour 0 gr. 05 à 0 gr. 20 environ

d'étain on ajoute ensuite 5 cm³ de solution saturée de nitrate d'ammoniaque neutre à l'hélianthine et 75 cm³ d'eau. On chauffe un quart d'heure au bain-marie bouillant pour coaguler le précipité. On filtre, lave, sèche et calcine dans une capsule tarée, en humectant les cendres avec l'acide nitrique concentré jusqu'à oxydation totale. On pèse SnO².

Résultats. — Comme dans le cas du tellure, la solubilité du complexe devient vite très grande quand l'acidité diminue, de sorte qu'on est obligé d'ajouter beaucoup plus d'ammoniaque qu'avec le plomb. La portion explorée est donc restreinte ; on ne peut tracer que le début de la courbe de cristallisation (fig. 13).

	SnO ²		Po		Sn cristaux Sn eau-mère	Po cristaux Po eau-mère
	cristaux	eau-mère	cristaux	eau-mère		
I.....	0,079	0,194	1,80	8,4	0,405	0,215
II.....	0,169	0,257	3,74	11,2	0,66	0,334
III.....	0,013	0,426	0,64	10,35	0,03	0,062
IV.....	0,052	0,452	0,84	8,18	0,115	0,102

L'expérience III correspond à des chiffres trop faibles pour qu'on puisse considérer les dosages comme rigoureux.

Entraînement par le platihexachlorure d'ammonium. — *Préparation de la solution de [Pt^{IV} Cl⁶]H².* — On dissout du chlorure de platine dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, et on fait passer un courant de chlore pendant quelques minutes.

Dosage du polonium. — Dans la solution chlorhydrique chlorée des complexes de platine et de polonium, il faut enlever l'excès de chlore, sans amener de précipitation. Pour cela on ajoute 1 à 2 cm³ de solution chlorhydrique de chlorhydrate d'hydrazine et on porte au bain-marie pendant quelques minutes. Il y a dissolution totale et passage du jaune orangé au jaune sale légèrement verdâtre, la liqueur restant limpide. On laisse refroidir, on ajoute un volume d'eau double de celui du liquide et on effectue le dépôt sur lame d'argent en 24 heures. Pas de pertes sensibles.

Dosage du platine. — Après dépôt du polonium, on verse goutte à goutte de l'ammoniaque. Dès que la neutralité est dépassée, l'hydrazine agit, en milieu alcalin, sur le complexe et précipite le platine. On chauffe un quart d'heure au bain-marie bouillant, et quand le précipité est aggloméré, on filtre, lave, sèche et calcine au rouge vif, dans une capsule tarée. On pèse.

Résultats. — Le sel étant insoluble même dans les solutions très faiblement acides, on peut ici prolonger la courbe plus loin qu'avec Sn et Te. Mais la syncristallisation est très peu accentuée et la courbe s'élève peu au-dessus de l'axe des concentrations en Pt (fig. 14).

	Pt		Po		Pt cristaux Pt eau-mère	Po cristaux Po eau mère
	cristaux	eau-mère	cristaux	eau-mère		
I.....	0,025	0,144	1,13	8,2	0,17	0,14
II.....	0,029	0,090	1,19	7,9	0,32	0,15
III.....	0,043	0,049	2,34	14,7	0,88	0,16
IV.....	0,049	0,030	2,37	10,1	1,63	0,334
V.....	0,074	0,019	2,42	11,0	3,4	0,22

L'expérience II a été faite en ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque, en solution chlorhydrique, au lieu d'ammoniaque. On voit que le résultat obtenu n'est pas modifié, le chiffre obtenu pour la répartition du polonium étant encadré par ceux des mesures I et III, très normalement. Ici encore on voit la courbe retomber, après un début d'ascension.

Dans le cas des trois complexes étudiés jusqu'ici, leur stabilité, limitée aux solutions chlorhydriques chlorées concentrées, nous avait interdit de faire des essais dans d'autres conditions. Ici au contraire nous avons le champ libre.

1) *Expérience en solution peu acide (HCl N), sans chlore libre. Substitution de NH^4Cl en sol. chlorhydrique à l'ammoniaque :*

	Pt		Po		Pt cristaux Pt eau-mère	Po cristaux Po eau-mère
	Cristaux	Eau-mère	Cristaux	Eau-mère		
VI.....	0,114	0,085	5,56	17,4	1,34	0,32

Le résultat s'accorde tout à fait avec les précédents. Le phénomène ne semble pas modifié.

2) *Expériences en milieu peu acide, avec léger excès de chlore. NH^4Cl en sol. chlorhydrique. —* Quelle que soit l'acidité, l'entraînement est ici insignifiant même quand on se place dans les mêmes conditions que dans l'expérience VI, *en ajoutant simplement du chlore.*

	Pt		Po		Pt cristaux Pt eau-mère	Po cristaux Po eau-mère	acidité
	cristaux	eau-mère	cristaux	eau-mère			
VII.....	0,038	0,040	0,92	12,6	0,95	0,073	HCl 5N
VIII.....	0,068	0,079	0,41	11,7	0,86	0,036	HCl N
IX.....	0,077	0,086	0,62	9,5	0,90	0,065	HCl 10

Ces résultats surprennent à première vue, quand on les compare à ceux de l'expérience VI. *La présence d'un excès de chlore est donc un obstacle, en solution peu acide, à l'existence du polonihexachlorure.* Or on ne peut songer à une destruction de l'ion $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6]^-$ par dissociation et hydrolyse, puisqu'en milieu de même acidité, l'ion est stable en l'absence de chlore.

Tout se passe comme si, en solution chlorhydrique concentrée, le chlore ne pouvait amener le polonium à un degré d'oxydation supérieur à celui de Po^{IV} . Mais il n'en serait pas de même en solution chlorhydrique diluée, où Po^{IV} ne pourrait exister qu'en l'absence de chlore libre, un excès de ce dernier amenant alors le polonium à un degré d'oxydation supérieur. On songe immédiatement au cas analogue du tellure : en solution chlorhydrique concentrée avec excès de chlore TeCl^4 est seul stable, sous la forme $[\text{Te}^{\text{IV}} \text{Cl}^6]^-$. Mais en milieu neutre ou très peu acide le chlore agit comme peroxydant et donne de l'acide tellurique $\text{Te}(\text{OH})^6$.

Comparaison des résultats. Existence d'un polonihexachlorure. — *Syncrystallisation avec les quatre sels isomorphes essayés.* — Nous avons vu que, dans des conditions d'acidité où une adsorption physique n'était pas à envisager, le polonium se répartissait régulièrement entre l'eau-mère et les cristaux des quatre complexes isomorphes essayés. Il est donc très probable qu'autour du radio-élément, comme centre, s'est constituée une molécule de même structure que les quatre autres, qui constitue un nouveau sel de la série $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$.

Dissimulation du polonium dans la solution du complexe. — On peut objecter que l'argument tiré de cette syncrystallisation avec les quatre sels, s'il permet de conclure à l'entraînement du polonium sous forme de polonihexachlorure cristallisé isomorphe, ne permet pas d'affirmer qu'en solution également l'ion complexe $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6]^-$ puisse exister. On ne peut songer à le détecter directement par les moyens ordinairement utilisables en physicochimie. On peut seulement voir si les ions polonium ordinaires ont disparu de la solution. Pour cela on ajoute à 10 cm³ d'acide chlorhydrique au dixième saturé de chlore, 1 cm³ de solution acide de $[\text{Pb}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] \text{H}_2$ et 10 gouttes de solution de polonium. On fait tourner une lame d'argent 24 heures. L'activité totale de la solution étant de 60 div/sec., on trouve la lame inactive à 0,04 près. La quantité de polonium déposée est donc inférieure au 1/1000 de l'activité totale. Comme la lame a été superficiellement attaquée par le chlore et l'acide chlorhydrique, on pourrait craindre que le dépôt n'ait été empêché. La même lame est alors mise ensuite à tourner dans une solution chlorhydrique de polonium. Le dépôt s'effectue, bien qu'avec une perte de 30 %. L'expérience précédente reste donc valable. Et nous pouvons conclure à la dissimulation pratiquement totale du polonium. Il nous est évidemment impossible de préciser la nature de l'ion complexe formé. Il se peut, le milieu étant peu concentré en HCl, qu'une partie au moins du polonium soit engagée dans un autre ion que $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6]^-$ (voir paragraphe ci-dessus).

Comparaison avec l'entraînement du bismuth par le plombihexachlorure.

Conclusion. — Le bismuth ne donne pas de sel du type $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$. Si on sature de chlore une solution chlorhydrique de chlorure de bismuth, elle reste

incolore, et si on ajoute de l'ammoniaque ou du chlorhydrate d'ammoniaque, aucun précipité ne se forme.

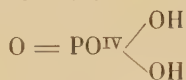
Mais si la solution chlorhydrique de $[\text{Pb}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] \text{H}^2$ contient un peu de chlorure de bismuth, l'addition d'une goutte d'ammoniaque y détermine la formation de cristaux *brun chocolat* au lieu des cristaux *jaune citron clair* habituels, cependant que l'eau-mère reste jaune citron, sans modification aucune de teinte. Cette coloration en brun des cristaux se produit avec une trace de bismuth. Elle est sensible dès que le rapport $\frac{\text{bismuth}}{\text{plomb}}$ est $\geq \frac{1}{10}$. Ce changement de couleur étant l'indice d'un changement de structure, il nous faut admettre qu'une molécule bismuthique nouvelle s'est constituée dans le cristal, sans exister dans la solution. Comme les cristaux restent parfaitement isotropes en lumière polarisée, et que leur coloration, au microscope, apparaît uniformément brune, et également répartie dans tous les cristaux, il est fort probable que c'est un sel isomorphe cubique $[\text{Bi}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ qui s'est constitué dans le milieu cristallin, malgré l'impossibilité d'existence d'une telle molécule à l'état de liberté, et en particulier dans la solution qui baigne les cristaux. Il est difficile de rendre compte théoriquement d'un tel phénomène. On peut songer à une adsorption des ions Bi^{+++} à la surface du cristal de $[\text{Pb}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ pendant sa croissance, due à une attraction par la surface cristalline électrisée (GAUBERT, 30 ; HAHN, 18). Puis au remplacement, dans le réseau cristallin, de quelques atomes de plomb par des atomes de bismuth. On peut enfin songer à rapprocher un tel phénomène de celui des répartitions régulières de certaines traces des métaux dans le réseau cristallin de solutions solides métalliques (WEISS, 31). Le bismuth pourrait donc, dans des conditions de contrainte imposée par la structure du réseau de plombihexachlorure d'ammonium où il s'incorpore, prendre artificiellement la valence IV et la coordinence 6.

Mais le même expérience effectuée avec les stanni, telluri, plati-hexachlorures échoue complètement. Le phénomène ne peut donc pas s'étendre aux autres termes de la série des sels isomorphes. C'est que la formation par contrainte du complexe bismuthique n'était possible que dans le réseau de $[\text{PbCl}^6] (\text{NH}_4)^2$. Dans les autres réseaux de même structure, le remplacement d'un atome du métal central par le bismuth ne peut s'effectuer.

Nous sommes ainsi amenés à penser que dans le cas du polonium où au contraire l'entraînement est possible avec tous les sels isomorphes, la généralité de cette syncrystallisation correspond à l'existence indépendante du sel $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ isomorphe des sels du type $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ dans lequel le polonium a la valence IV et la coordinence 6.

Enfin les conditions des syncrystallisation avec le plati-hexachlorure conduisent comme nous l'avons vu (p. 55), à penser que la présence d'un excès de chlore n'est pas nécessaire pour amener le polonium à cette valence IV, qu'au contraire il peut empêcher la formation de $[\text{PoCl}^6]^-$ en milieu peu acide, en perchlorant le polonium. Il en résulte que la valence IV semble être la valence normale du polonium en solution chlorhydrique, en l'absence d'oxydants ou de réducteurs. Ce résultat est tout à fait en accord avec les propriétés de

l'hydroxyde de polonium (p. 17) qui le rapprochent de l'acide tellureux, ce qui conduirait à lui attribuer la formule



où le polonium a également la valence 4.

Degrés dans l'isomorphisme. — Il y a toutefois des degrés dans l'isomorphisme du polonihexachlorure avec les différents sels essayés. Si en effet nous traçons, sur le même graphique, le début des quatre courbes d'entraînement, nous voyons que c'est la courbe du sel de tellure qui se rapproche le plus de la droite inclinée à 45° qui correspondrait à l'isomorphisme absolu (tel que celui de deux isotopes). Puis vient très près la courbe du sel de plomb, plus loin celle de l'étain, et beaucoup plus loin celle du platine. Cet ordre est précisément celui des distances de ces métaux au polonium, dans le tableau de Mendeleef, ce qui est tout à fait remarquable. Il semble donc que l'isomorphisme du complexe de polonium avec les sels de la série $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}_6] (\text{NH}_4)_2$ soit de moins en moins parfait à mesure que le métal central est plus éloigné du polonium. Il serait fort intéressant de rechercher si un tel résultat peut être généralisé (fig. 15).

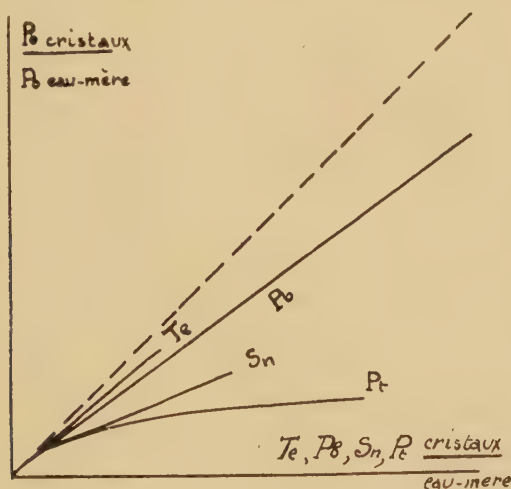


Fig. 15.

Nature de l'isomorphisme quand le rapport $\frac{\text{sel cristallisé}}{\text{sel dissous}}$ tend vers zéro. —

Il faut enfin remarquer que les quatre courbes, autant que la difficulté des mesures, à leur point de départ, permet d'en juger, semblent admettre une tangente commune à l'origine inclinée à 45°, ce qui reviendrait à dire que, quand le rapport $\frac{\text{sel de l'eau-mère}}{\text{sel cristallisé}}$ tend vers zéro, l'isomorphisme du sel de polonium avec le sel entraîneur tend vers une limite voisine de la perfection, et que cette limite est la même pour les quatre sels isomorphes. L'imprécision des résultats expérimentaux ne permet toutefois de présenter cette remarque que sous forme de suggestion.

CHAPITRE III

ESSAIS DE MISE EN ÉVIDENCE DE VALENCES DU POLONIUM INFÉRIEURES A TROIS OU SUPÉRIEURES A QUATRE

Valences inférieures à trois. — Aucune des réactions d'entraînement déjà connues du polonium dues à des syncristallisations, ne le rapproche d'un métal à valence II. Nous avons vu que le chlorure de polonium ne syncristallise pas avec le chlorure de plomb. D'autre part dans les thiosulfocarbamates, le polonium, ne peut prendre que la valence III, même quand on l'entraîne avec un métal à valence II. Il semble donc peu probable qu'il existe des combinaisons du polonium bivalent.

J'ai pensé qu'il serait intéressant d'essayer de le vérifier de la manière suivante. Associer le polonium à un métal comme l'iridium dont la valence soit III, dans les conditions normales (35) et demeure III, même en milieu fortement réducteur (et assez acide pour maintenir le polonium en solution).

Si le polonium peut former un polonohexachlorure $[\text{Po}^{\text{III}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^3 \text{H}_2\text{O}$ isomorphe de $[\text{Ir}^{\text{III}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^3 \text{H}_2\text{O}$ et si, de plus le polonium, en milieu réducteur, (par exemple en présence d'un excès d'acide oxalique) peut prendre la valence II, on observera un entraînement du polonium par syncristallisation en milieu non réducteur, tandis que l'entraînement ne devra plus se produire en milieu réducteur.

L'expérience est facile à faire : l'iridohexachlorure d'ammonium, en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et par refroidissement d'une solution concentrée, on obtient en une ou deux minutes de beaux petits cristaux, bien formés, homogènes. La présence d'un excès de HCl ne gêne pas cette cristallisation. Enfin l'acide oxalique ne réduit pas l'iridohexachlorure. Il y a seulement, si l'action se prolonge, remplacement, à l'intérieur de l'ion complexe, d'atomes de chlore par des radicaux oxaliques (avec formation successive d'irido tetrachloroxalate puis de dichloroxalate et de trioxalate). Cette destruction de $[\text{Ir}^{\text{III}} \text{Cl}^6]^-$ n'a pas le temps de commencer, si on n'ajoute l'acide oxalique qu'au moment où on va retirer du bain-marie la solution concentrée chaude, et si on refroidit aussitôt pour faire cristalliser. Après une minute on centrifuge rapidement, pour séparer les cristaux (verts-bruns). On vérifie qu'ils sont purs de chloroxalates (rouges ou orangés).

Expériences I. II. III. — On prépare une solution concentrée de $[\text{Ir}^{\text{III}} \text{Cl}^6]$ $\text{Na}^3 1/20 + \text{NH}^4\text{Cl}$ en excès + HCl , telle que par chauffage au bain-marie et refroidissement, il ne se forme que $[\text{Ir}^{\text{III}} \text{Cl}^6] (\text{NH}^4)^3 \text{H}_2\text{O}$. On prend 5 cm^3 de cette solution, on y ajoute une solution chlorhydrique de polonium. On chauffe au bain-marie jusqu'à limpidité. On laisse refroidir. On sépare les cristaux. On les redissout dans une solution chlorhydrique diluée et on récolte directement en faisant tourner une lame, le polonium qu'ils contiennent.

	Po cristaux Po eau-mère	Ir cristaux Ir eau-mère
I.....	0,40	0,95
II.....	0,08	0,71
III.....	0,13	1,11

Il y a donc nettement syncrystallisation, bien qu'elle soit très faible.

Expérience IV. — Mêmes conditions exactement. Mais on ajoute 5 centig. d'oxalate d'ammonium avant de retirer du bain-marie. On attend la dissolution, qui est rapide, et on fait cristalliser.

$$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po eau mère}} = 0,055, \quad \frac{\text{Ir cristaux}}{\text{Ir eau mère}} = 0,50$$

Le rapport est le même que précédemment. Le polonium n'a pas été réduit.

Expérience V. — Même expérience. Mais on chauffe 5 minutes au bain-marie bouillant la solution acide de sel d'iridium, additionnée du polonium et de l'oxalate. On laisse refroidir. On vérifie qu'il ne s'est pas formé des chloroxalates.

$$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po eau-mère}} = 0,079. \quad \frac{\text{Ir cristaux}}{\text{Ir eau-mère}} = 3,1.$$



Fig. 16

Il semble à première vue qu'une partie du polonium ait été réduit. Mais si on examine la position relative du point représentatif de l'expérience V et des autres points, on voit qu'ils se répartissent sur une courbe (fig. 16) dont l'allure est tout à fait celle de la courbe d'entraînement du polonihexachlorure par le plati-hexachlorure (fig. 14).

Nous pouvons donc conclure que le polonium refuse de passer à une valence inférieure à III, en milieu oxalique, en présence d'iridium trivalent.

Il serait évidemment imprudent de généraliser ce résultat. Il n'en reste pas moins confirmé qu'il est difficile, sinon impossible, d'obtenir des combinaisons du polonium bivalent.

Valences supérieures à quatre. — F. JOLIOU (6) a montré qu'on pouvait, suivant la nature du milieu, normal, réducteur (ac. oxalique), ou oxydant (ac. chromique) obtenir trois ions distincts de polonium caractérisés par leurs potentiels critiques de dépôt. Les expériences ci-dessous tendent à faire penser que l'ion réduit de JOLIOU correspond à Po^{III} , et l'ion normal à Po^{IV} . Il resterait, alors, à mettre en évidence par des moyens chimiques, une valence supérieure à IV, correspondant à l'ion d'oxydation de JOLIOU qui est un anion strict. Or les conditions qu'il a choisies (milieu chromique peu acide) sont celles qui font passer le tellure à la valence VI, avec formation instantanée de $\text{Te}(\text{OH})^6$.

D'autre part, nous avons vu au chapitre précédent (p. 55) qu'en milieu chlorhydrique peu acide, un excès de chlore semblait faire passer le polonium de la valence IV à une valence supérieure. Là aussi on se trouve dans des conditions où le tellure passerait à la valence VI, avec formation de $\text{Te}(\text{OH})^6$.

Il était donc intéressant de voir si le polonium en solution nitrique concentrée, et en milieu chromique (conditions favorables à une violente oxydation) serait entraîné par l'acide tellurique ou ses sels.

Un excès de tellure métallique (10 grammes) est attaqué à 20° , pendant 24 heures, par de l'acide nitrique concentré additionné de son volume d'eau (50 cm^3). Il y a dissolution partielle, accompagnée d'une précipitation de TeO_2 . On décante. On ajoute du polonium (80 div. sec.), et on verse goutte à goutte une solution concentrée d'acide chromique, jusqu'à coloration jaune persistante. On évapore au bain-marie après avoir ajouté X gouttes d'ammoniaque. Le liquide visqueux obtenu est abandonné 48 heures à la cristallisation. On décante l'eau-mère, on sèche les cristaux et on dose le polonium et le tellure dans les deux phases.

Masse du précipité.....	0 gr. 143	Te %.....	47,0
Te.....	0 gr. 067	Calculé pour $\left[\text{Te}(\text{OH})^4_{\text{O}_2} \right] (\text{NH}_4)^2$	48,4

$$\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po eau-mère}} = \frac{0,005}{80} = 0,00006, \quad \frac{\text{Te cristaux}}{\text{Te eau-mère}} = 1,9.$$

Il n'y a pas le moindre entraînement, malgré les conditions favorables (petit volume de l'eau-mère au-dessus des cristaux). Le polonium ne semble donc pas donner de composé en Po^{VI} comparables à $\text{Te}(\text{OH})^6$. Il se pourrait toutefois qu'il ne fut passé par ce stade d'hexavalence que transitoirement, pour s'oxyder, comme fait l'osmium.

Dissolvons donc du polonium (4,0 div. /sec.) dans l'acide nitrique concentré (1 cm^3), ajoutons une trace d'acide chromique, 2 cm^3 de solution à 1 % d' OsO_4 et chauffons dans un verre de montre au bain-marie bouillant, jusqu'à siccité en prolongeant encore ensuite le chauffage un certain temps. Dans ces conditions

OsO_4 se volatilise, et comme il est probable que PoO_4 , s'il existe, est également volatil, il doit accompagner le peroxyde d'osmium. On laisse refroidir. On retrouve l'activité initiale (4,0 div./sec.). Il n'y a pas eu formation de composé volatil du polonium.

Nous devons donc conclure qu'à première vue la valence supérieure du polonium ne semble être ni six ni huit. Il resterait à confirmer ces échecs d'autre manière, et à tenter des rapprochements avec des éléments à valence cinq et sept.

CHAPITRE IV

CONDITIONS DE PASSAGE DE Po^{IV} A Po^{III} .

Quadrivalence du polonium en solution chlorhydrique. — a) Nous avons vu qu'en solution chlorhydrique chlorée très acide, et en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, le polonium était entraîné par les cristaux de quatre sels du type $[\text{M}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$ sous forme probablement de polonihexachlorure $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$. Dans ces conditions nous avons affaire à Po^{IV} .

b) En solution chlorhydrique peu acide, sans excès de chlore, cette syncrystallisation a lieu également. En milieu de même acidité, mais sans excès de chlore, la syncrystallisation est au contraire presque totalement supprimée. Il est donc probable que le chlore, en solution peu acide, fait passer Po^{IV} à un degré d'oxydation supérieur. Il ne semble par conséquent pas nécessaire d'oxyder le polonium pour l'amener à l'état de Po^{IV} . Au contraire l'oxydation peut être nuisible. D'où nous pouvons conclure qu'en solution chlorhydrique simple, le polonium doit être déjà à l'état de Po^{IV} .

c) Les conditions de précipitation et de redissolution de l'hydroxyde de polonium, étudiées par centrifugation, m'ont conduit à le rapprocher de $\text{O} = \text{Te} (\text{OH})^2$ plutôt que de $\text{O} = \text{Bi} (\text{OH})$. La formule la plus vraisemblable de cet hydroxyde serait donc $\text{O} = \text{Po} (\text{OH})^2$, dans laquelle le polonium est sous la forme Po^{IV} .

d) On peut donc penser que le polonium est toujours quadrivalent, en solution chlorhydrique simple, quelle que soit l'acidité. Mais cette conclusion semble en contradiction avec le résultat obtenu par HEVESY (7), qui a attribué la valence II à l'ion polonium en solution chlorhydrique décimale (par mesure de sa vitesse de diffusion et de sa mobilité). Cette contradiction disparaît, si on remarque que Po^{IV} , en solution se rapproche surtout de Te^{IV} . Or le chlorure tellurique TeCl_4 , hydrolysé sans précipitation, en solution chlorhydrique peu acide, se transforme entièrement en oxychlorure $\text{O} = \text{TeCl}_2$. La valence de l'ion $\text{O} = \text{Te}^{++}$ est donc II. La même chose doit se passer pour le polonium, comme F. JOLIOT pour différentes raisons, en a fait déjà l'hypothèse (6) et la valence déterminée par Hevesy serait celle de l'ion $\text{O} = \text{Po}^{++}$ dans lequel le polonium est sous la forme Po^{IV} . Le potentiel critique de dépôt ($0^{\text{v}},35$ à la cathode) correspondrait à cet ion. La conclusion précédente, au lieu d'être contredite, se trouve donc confirmée.

e) Nous pouvons alors proposer le tableau suivant des réactions auxquelles

donne lieu le polonium en solution chlorhydrique : Il forme un chlorure PoCl^4 , non hydrolysé en solution chlorhydrique concentrée, où il entre dans l'ion complexe $[\text{PoCl}^6]^-$, stable en présence ou en l'absence de chlore libre. En solution peu acide (entre HCl N et 3 N) il se produit d'abord une hydrolyse sans précipitation, avec formation d'oxychlorure $\text{O} = \text{PoCl}^2$. Si l'acidité s'abaisse au-dessous de HCl N , l'hydrolyse s'accroît avec formation de dérivés insolubles qui donnent des colloïdes à grains très fins d'abord (HEVESY, 7), puis à grains assez gros pour pouvoir être centrifugés totalement.

En milieu neutre, on se trouve en présence de l'hydroxyde insoluble $\text{O} = \text{Po}(\text{OH})^2$, voisin par ses propriétés de l'acide tellureux $\text{O} = \text{Te}(\text{OH})^2$, et soluble comme lui dans la soude concentrée, en donnant vraisemblablement un sel $\text{O} = \text{Po}(\text{ONa})^2$.

Enfin, tandis qu'en solution chlorhydrique concentrée, le chlore est sans action sur Po^{IV} , en solution peu acide, il fait passer le polonium à un degré d'oxydation supérieur.

Toutes ces réactions de Po^{IV} semblent calquées sur celles de Te^{IV} .

Trivalence du polonium en milieu réducteur. — a) Nous avons vu que le polonium donnait une polonocarbodithiodiéthylamine isomorphe de celle en Co^{III} , voisine de celle en Bi^{III} , et dans laquelle le polonium est sous la forme Po^{III} .

b) En solution chlorhydrique et en présence de sels ammoniacaux, le polonium est entraîné par les cristaux d'iridohexachlorure d'ammonium. Si cet entraînement est dû à un isomorphisme, il y a eu formation de polonohexachlorure, dans lequel le polonium est aussi sous la forme Po^{III} .

c) Or, en présence d'acide oxalique, cet entraînement du polonium par l'iridohexachlorure n'est aucunement modifié. La valence reste donc encore III. Comme d'autre part nous savions, par le travail de F. JOLIOU, qu'en milieu oxalique le potentiel critique de dépôt du polonium prend une valeur nouvelle (0v,02), nous devons nous attendre à lui voir correspondre une valence inférieure à IV. III convient parfaitement.

d) L'iridohexachlorure est à peine réducteur, et cependant sa présence suffit à transformer Po^{IV} en Po^{III} , aussi complètement que le fait l'acide oxalique. Le réactif thiosulfocarbamique, réducteur faible, suffit lui aussi à produire la réduction. Nous devons en conclure que la moindre action réductrice suffit à faire passer le polonium de la valence IV à la valence III. Comme l'acide sulfhydrique est plus réducteur que l'iridohexachlorure, il doit également faire passer le polonium à la valence III. Le sulfure de polonium aurait alors pour formule Po_2S^3 , comme celui de bismuth Bi_2S^3 . On s'explique très bien dans cette hypothèse que le sulfure de polonium soit voisin par ses propriétés de celui de bismuth, et différent de celui de tellure (insolubilité dans le sulfhydrate d'ammoniaque des sulfures de bismuth et de polonium, solubilité de celui de tellure).

e) S'il en est ainsi l'oxalate de polonium $\text{Po}^2(\text{C}_2\text{O}_4)^3$ doit ressembler à un sel de bismuth, et doit par conséquent s'hydrolyser comme tel. En centrifugeant une solution oxalique neutre de polonium en présence d'oxalate d'ammoniaque, on peut s'attendre à mettre en évidence un nouvel hydroxyde $\text{O} = \text{PoOH}$ et non plus $\text{O} = \text{Po}(\text{OH})^2$, et ces deux composés doivent être de solubilité différente.

On pourrait envisager aussi la possibilité d'existence d'un polonotrioxalate soluble non hydrolysé $[\text{Po}^{\text{III}} (\text{C}^2\text{O}^4)^2] (\text{NH}^4)^2$. Mais les résultats de JOLIOU (6, p. 30) contredisent formellement cette hypothèse. Or, l'expérience montre que dans des solutions oxaliques neutres très peu actives, il n'y a presque pas de précipité d'hydroxyde centrifugeable (3,8 % centrifugés au lieu de 50 %, pour 0,62 U. E. S. en 5 cm³). Ainsi dès qu'on se place en milieu réducteur, même très faiblement, les réactions du polonium (Po^{III}) s'éloignent de celles du tellure (Te^{IV}) et se rapprochent de celles du bismuth (Bi^{III}).

Or les auteurs n'ont généralement pas été d'accord pour savoir si c'était au tellure ou au bismuth que le polonium ressemblait le plus : leur avis dépendait de la hiérarchie qu'ils établissaient entre les différentes réactions. Il semble, d'après ce qu'on vient de voir, que tout simplement les sels (ou ions) en Po^{IV} ressemblent à ceux en Te^{IV} , et que ceux en Po^{III} ressemblent à ceux en Bi^{III} . Suivant les réactifs en présence desquels on le met, le polonium prend l'une ou l'autre des deux valences. Il n'y a donc pas contradiction, comme on l'a souvent dit, entre ses différents caractères analytiques, puisque tous ne correspondent pas au même degré de valence du radioélément. Beaucoup de métaux donnent d'ailleurs lieu à des phénomènes analogues : sels cobaltiques et cobalteux, ferriques et ferreux, iridiques et irideux. D'une manière générale, pour les composés de ces métaux, les propriétés oxydantes ou réductrices du milieu réactionnel ne déterminent pas *seules* la valence prise par le métal dans le dérivé qui s'élabore. Car à chaque structure moléculaire correspondent de nouvelles conditions de stabilité pour chacun des degrés de valence. Il est donc à prévoir qu'il en est de même, dans une certaine mesure, du polonium.

L'ensemble de ces conclusions permet donc d'envisager plus clairement la raison des contradictions apparentes des différents caractères chimiques du polonium.

CONCLUSIONS

I. L'emploi de la centrifugation a permis de préciser les conditions dans lesquelles le polonium était soluble et celles dans lesquelles il formait des précipités colloïdaux.

II. Conditions dans lesquelles le polonium forme des composés solubles :

Acide chlorhydrique de titre $\geq N$.

Solutions de soude de titre $\geq 5N$.

Solutions neutres en présence de glycérine.

Solution oxalique neutre en présence d'oxalate d'ammoniaque.

III. Conditions dans lesquelles le polonium fournit des précipités centrifugeables, même sans addition d'entraîneur :

Solutions chlorhydriques de titre $\leq \frac{N}{10}$.

Solutions neutres (hydroxyde précipité).

Acide chlorhydrique normal, saturé d'acide sulfhydrique (sulfure de polonium précipité).

Acide chlorhydrique normal et chlorure stanneux à 10 % (métal réduit ou sous-oxyde précipité).

Thiosulfocarbamate de sodium, en milieu neutre (Polono-carbodithiodiethylamine précipitée, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme).

IV. La discussion des conditions dans lesquelles se font ces précipitations m'a conduit à les attribuer aux très faibles solubilités des composés précipités, plutôt qu'à des adsorptions par les colloïdes étrangers éventuellement présents dans les réactifs.

V. La comparaison des conditions de précipitation, *sans addition d'entraîneur*, avec les conditions d'entraînement du polonium, déjà étudiées par différents auteurs, m'a permis de conclure que dans les réactions où une trace d'entraîneur suffit à précipiter la totalité du polonium, il y avait précipitation simultanée de l'entraîneur et de l'entraîné, tous deux également insolubles, et que le rôle du précipité entraîneur se bornait à rassembler le précipité déjà existant du dérivé de polonium. Il en résulte qu'a priori aucune analogie de structure ne peut être déduite d'un tel entraînement.

IV. Pour déceler dans ce cas une syncrystallisation, j'ai montré qu'il fallait s'adresser à des composés (entraîneur et entraîné) tous deux insolubles dans l'eau, mais solubles sans altération dans un solvant neutre, dans lequel ils puissent cristalliser. J'ai choisi comme exemple celui des métalli-carbodithio-dialcoylamines.

VII. Par contre, c'est dans les conditions où la centrifugation a montré que le polonium formait des composés solubles, que peuvent se produire des réactions d'entraînement par adsorption sélective, toujours incomplètes (rendement variable avec la masse de l'entraîneur, les conditions d'acidité ou d'alcalinité, etc.). J'ai indiqué que dans ce cas, pour distinguer avec certitude une syncrystallisation d'une adsorption, il était bon de disposer d'une série d'entraîneurs isomorphes, pour voir si l'entraînement se produisait avec chacun d'eux. J'ai choisi comme exemple l'entraînement par les plombi, telluri, plati et stannihexachlorures d'ammonium, en solution chlorhydrique concentrée.

VIII. Le polonium semble avoir la valence III :

1° Dans $[\text{Po}^{\text{III}} (\text{S-CS-N} (\text{C}^2 \text{H}^5)_2)^3]$ isomorphe du complexe en Co^{III} correspondant.

2° Dans $[\text{Po}^{\text{III}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^3 \text{H}_2\text{O}$ isomorphe du sel de Ir^{III} correspondant.

3° Dans son oxalate (solubilité du polonium en milieu neutre oxalique).

IX. Le polonium semble avoir la valence IV :

1° Dans $[\text{Po}^{\text{IV}} \text{Cl}^6] (\text{NH}_4)^2$, isomorphe des sels correspondants de Te^{IV} , Pb^{IV} , Sn^{IV} , Pt^{IV} .

2° Dans son hydroxyde auquel j'ai attribué la formule $\text{O} = \text{Po} (\text{OH})_2$, par comparaison de ses caractères de solubilité dans différents milieux avec ceux des hydroxydes de bismuth et de tellure.

X. Le polonium semble osciller entre ces deux valences, III et IV, suivant la nature des réactifs auxquels on le soumet. J'ai tenté de rendre compte ainsi des contradictions apparentes de certaines réactions analytiques du polonium.

XI. Je n'ai pu mettre en évidence aucune valence inférieure à III. Par contre, j'ai constaté qualitativement la possibilité d'oxyder le polonium au delà du stade Po^{IV} . Mais cette valence supérieure n'a pu être déterminée.

BIBLIOGRAPHIE

1. M^{me} CURIE, *Traité de Radioactivité*, Paris, 1910.
2. M^{me} CURIE, *L'Isotopie et les éléments isotopes*, Paris, 1924.

Etude électrochimique du polonium.

3. HEVESY et PANETH, *Wien. Ber.*, **123** (1914), p. 1619 et **122** (1913), p. 1049.
4. WERTENSTEIN, *Soc. Sc. Varsovie*, **6** (1917), p. 771.
5. SELMA SCHNEIDT, *Sitzung. Akad. Wissen. Wien. IIa*, **138** (1929), p. 755.
6. JOLIOU, *Th. Doct. Sc.*, Paris, 1930.

Détermination de la valence ionique du polonium, en solution chlorhydrique, par mesure de la vitesse de diffusion des ions.

7. HEVESY, *Phil. Mag.*, **27** (1914), p. 599 et *Physik. Zeit.*, **14** (1913), p. 55.

Entraînements. Règle de Fajans. Adsorption.

8. FAJANS et BEER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **46** (1913), p. 3489.
9. FAJANS, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **48** (1915), p. 700.
10. PANETH et HOROWITZ, *Zeit. für Physikal Chem.*, **89** (1913), p. 513.
11. PANETH, *Jahr. der Radio und Elect.*, Bd. II (1914), p. 451.
12. J. H. BRENNEN, *Th. Doct. Sc.*, Paris, 1925.
13. ESCHER-DESRIVIÈRES, *Th. Doct. Sc.*, Paris, 1926.
14. EBLER et VAN RHYN, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **54**, 1921, p. 2896.

Entraînements par syncristallisation.

15. STROMHOLM et SWEDBERG, *Zeit. für Anorg. Chem.*, **61** (1909), p. 338 et **63** (1909), p. 197.
17. METZNER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **46**, 1913, p. 979.

Distinction entre les entraînements par syncristallisation, adsorption, action colloïdale.

18. O. HAHN et IMRE, *Zeit. für Physikal Chem.*, **144** (1929), p. 314.
19. O. HAHN, ERBACHER, FEICHTINGER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **59**, (1926), p. 2014.

Sur les radiocolloïdes.

On trouvera une biographie très complète dans :

20. H. LENG, *Sitzung. Akad. Wissen. Wien, IIa*, **136**, 19 (1927), p. 22-23.
21. PANETH, *Wiener Akad. Ber.*, **121** (1912), p. 2193.
22. HEVESY, *Phys. Zeit.*, **14** (1913), p. 1202.
23. PANETH, *Kolloid. Zeit.*, **13** (1913), p. 297.
24. GODLEWSKI, *Kolloid. Zeit.*, **14** (1914), p. 229.
25. GODLEWSKI, *Phil. Mag.*, **27** (1914), p. 618.

Sur les « groupements d'atomes » de radioéléments.

26. C. CHAMIÉ, *C. R.*, **184** (1927, p. 1243 ; **185** (1927), p. 770 et 1277 ; **186** (1928), p. 1838. *Journ. de Phys. et Radium*, **10** (1929), p. 44.
27. HERZFINKIEL et JEDRZEJOWSKI, *C. R.*, **188** (1929, p. 1167.
28. C. CHAMIÉ et M. GUILLOT, *C. R.*, **190** (1930), p. 1187.

Etude de la précipitation chimique des radioéléments par photographie des « groupements d'atomes »

29. O. HAHN et O. WERNER, *Naturwissenschaften*, **49** (1929), p. 961.
- 29 bis. M. BLAU et E. RONA, *Sitzung. Akad. Wissen. Wien, IIa*, **139** (1930), p. 275.

Adsorption du polonium par le verre.

20. H. LENG, *Sitzung. Akad. Wissen. Wien, IIa*, **136**, 19 (1927), p. 22-23.

Adsorption des substances étrangères par les cristaux.

30. GAUBERT, *C. R.*, **180** (1925), p. 378.

Distribution régulière de traces d'un élément en solution solide dans un milieu cristallin.

31. WEISS, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e S., **43** (1928), p. 703.

Dissymétrie entre la croissance et la dissolution des cristaux.

32. G. FRIEDEL, *C. R.*, **179** (1924), p. 796.

Sur les thiosulfocarbamates métalliques.

33. DELÉPINE, *C. R.*, **144** (1907), p. 1125, et **146** (1908), p. 981. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e S., **3** (1908) p. 643.
34. GUILLOT, *C. R.*, **190** (1930), p. 127.

Sur les complexes chlorés de l'iridium.

35. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e S., **3** (1908), p. 901.

*Sur la détermination de très faibles solubilités.**Chlorure d'argent.*

36. WHILBY, *Zeit. Anorg. Chem.*, **67** (1910), p. 108.
37. G. S. FORBES, *Jour. Am. Chem. Soc.*, **33** (1911), p. 1937.
38. VAN ROSSEM, *Chem. Weekbl.*, **9**, p. 208.

Chromate de plomb (par la méthode des indicateurs radioactifs).

39. HEVESY et RONA, *Zeit. für Physikal. Chem.*, **89** (1915), p. 294.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MOMENTS ÉLECTRIQUES DES COMPOSÉS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 Juillet 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

Pour le Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

CROUZET.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 17-10-1930.
